Beiträge zur Kenntnis der Korrosion von Bleimetall durch Wasserleitungswasser

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Erich Mohrhardt
aus Frankfurt a. M.

1937

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. J. Tillmans.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1934.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547418_0045

Einleitung.

Die häufige Anwendung von Bleirohren in Wasserleitungssystemen, begründet durch ihre leichte Verarbeitungsmöglichkeit, hat öfters schwere Vergiftungserscheinungen beim Genusse des betreffenden Wassers gezeitigt. Es seien z. B. die Orte Crossen, Emden, Dessau, Offenbach usw. genannt. Erklärlicherweise wurde diese Erscheinung Gegenstand eingehendster Untersuchungen, um die verantwortlichen Komponenten zu erfassen, und so ähnlichen Vorkommnissen vorzubeugen. Besonders das Dessauer Unglück war für das Kaiserliche Gesundheitsamt unter Paul, Ohlmüller, Heise und Auerbach (1) Veranlassung, sich eingehend mit dem Korrosionsproblem des Bleies in Wasserleitungswasser zu befassen. Im Nachfolgenden sei ein Auszug aus diesen Arbeiten gebracht:

Das die starke Korrosion verursachende Wasser hatte in den entscheidenden Punkten folgende Zusammensetzung:

Angaben:	mg/l	
Kationen:	$Ca^{\cdot\cdot}$	18,4
	$Mg^{\cdot\cdot}$	4,9
Anionen:	HCO_3'	28,3
	CO_2 fr.	25,4
	O_2	7,9

Zur Charakterisierung der angewandten Versuchsanordnung sei Folgendes bemerkt: Das Pb wurde mit metallisch reiner Oberfläche angewandt. Weiterhin wurde nur in bewegtem Wasser gearbeitet, und zwar so, daß in gleichen Zeiten gleiche Flüssigkeitsmengen zur Einwirkung kamen. Die Temperatur war regulierbar. Auch wurden die Beziehungen zwischen Durchflußgeschwindigkeit und korrodierter Pb-Menge beobachtet. Die Ergebnisse der Versuche mit dem korrodierenden Wasser obiger Zusammensetzung (nach der Enteisenung) ließ nachstehende Feststellung zu:

Das Bleilösevermögen wird durch Aufnahme von Sauerstoff bei der Berührung mit atmosphärischer Luft erhöht.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und freier CO_2 nimmt das Bleilösevermögen mit sinkendem Gehalt an freier CO_2 ab.

Die Erkenntnis, daß die Entfernung des Sauerstoffs in der Praxis eine Unmöglichkeit ist, zeigte, daß es sich nur darum handeln konnte, den Gehalt an freier CO_2 herabzusetzen, und zwar durch Zusatz von

Na_2CO_3 bzw. NaOH. Nach Zusatz von NaOH veränderten sich die Daten des besprochenen Wassers in folgender Art:

Versuchswasser nach Zusatz von NaOH.

Kationen	Na	19,7 mg/l
Anionen	HCO_3'	56,4 „
	fr. CO_2	1,4 „

Der Zusatz von NaOH bedingte eine Herabsetzung der Korrosionstätigkeit, ließ aber auch andererseits erkennen, daß die freie CO_2 selbst in den Mengen, welche bei der praktischen Ausführung des Verfahrens (Zusatz von Natronlauge) in dem Wasser zurückbleiben, noch einen merklichen Einfluß auf die Menge des in Lösung gehenden Bleies ausübt.

Die Bindung der freien CO_2 durch Soda bzw. NaOH geht nach folgender Gleichung vor sich:

1. $CO_2 + NaOH = NaHCO_3$
2. $CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O = 2NaHCO_3$

Durch die chemische Bindung der freien CO_2 mittels Natronlauge kann die Bleilösungsfähigkeit eines enteisenten Wassers weiter herabgesetzt werden, als es durch ausschließliche Lüftung möglich ist. Ein Unterschied durch den Zusatz von Na_2CO_3 bzw. NaOH ist nicht zu erkennen.

Die freie CO_2 übt in denjenigen Mengen, wie sie bei der praktischen Ausführung des NaOH bzw. Sodaverfahrens zurückbleiben, bereits einen bemerkenswerten Einfluß auf die Bleilösungsfähigkeit aus.

Sauerstoff muß unter allen Umständen zugegen sein, wenn Blei in Wasser sich lösen soll:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

Zur Lösung von 1 Millimol Pb sind 0,5 Millimol O_2 erforderlich. Die abfließende Lösung ist eine solche von Pb-Hydroxyd, die jedoch nicht ganz gesättigt zu sein scheint, denn bei dem Versuch der Einwirkung von lufthaltigem CO_2freiem dest. H_2O auf Pb mit einem O_2-Gehalt von 9,5 mg/l und Pb-Gehalt von 112 mg/l im Durchschnitt war kein Niederschlag zu bemerken, bis auf eine geringfügige Abscheidung von Kristallflittern. (Möglicherweise basisches $PbCO_3$). Die Bleioberfläche blieb blank. Um die Sättigungskonzentration an $Pb(OH)_2$ zu erreichen, könnte es an O_2 gefehlt haben. Es wurde deshalb ein Versuch angesetzt von dest. H_2O mit wenig CO_2, aber bis 14 mg O_2/l. Das Pb blieb am ersten Tage blank, am zweiten wurde ein Niederschlag festgestellt, der am dritten Tage noch zugenommen hatte. Der Pb-Gehalt nahm zunächst mit dem Sauerstoffgehalt zu, stürzte dann plötzlich auf 110 mg ab, wo er konstant blieb. Die Löslichkeit scheint eine Sättigungskonzentration zu sein und die höheren Bleilöslichkeiten sind als Uebersättigungserscheinungen aufzufassen. Daher der plötzliche Absturz. In praktischen

Fällen, also wenn es sich nicht um dest. H_2O handelt, ist die Bleilösung geringer. Man hat also nach der Ursache für die Zurückdrängung der Lösungsfähigkeit mit sauerstoffhaltigem Wasser zu suchen. Zur Untersuchung dieses Falles wurde ein Wasser folgender Zusammensetzung benutzt:

O_2	8,4 mg/l
CO_2frei	40,4 mg/l

Blei wurde nur nach 3 Tagen in einer Höhe von 10 bis 18 mg festgestellt. Es war daher ein Bodenkörper vorhanden. Folglich ist anzunehmen, daß es sich um eine Sättigung an einem anderen bedeutend schwerer löslichen Bodenkörper handelt, und zwar um basisches Bleikarbonat. Zu diesem Zwecke wurde in einem Versuche ein Wasser mit ganz wenig CO_2 zugrunde gelegt. Es wurde noch weniger Blei gelöst. Es muß wieder Sättigung angenommen werden und zwar kann die Löslichkeit des Bodensatzes durch die Anwesenheit des gelösten $NaHCO_3$ beeinflußt sein.

Die Löslichkeitsbeeinflussung ist durch das Löslichkeitsprodukt geregelt. Der Bodenkörper wurde als $PbCO_3$ angenommen. In einer gesättigten $PbCO_3$-Lösung ist vorhanden:

1. $PbCO_3$ undissoziiert
2. Pb-Ionen
3. CO_3''-Ionen.

$$(Pb^{\cdot\cdot}) \cdot (CO_3'') = k \cdot (PbCO_3)$$

In gesättigten Lösungen ist aber auch $PbCO_3$ konstant, denn es steht mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht und bleibt, solange dieser vorhanden, konstant.

$k \cdot PbCO_3$ kann daher in einer einzelnen Konstanten zusammengefaßt werden, die man als Löslichkeitsprodukt L bezeichnet:

$$(Pb^{\cdot\cdot}) \cdot (CO_3'') = L$$

$$Pb^{\cdot\cdot} = \frac{L}{(CO_3'')}$$

d. h. in Lösung mit $PbCO_3$ als Bodenkörper sind umso weniger Pb-Ionen, je mehr CO_3-Ionen vorhanden sind. Nimmt man basisches $PbCO_3$ als Bodenkörper an, so geht die OH-Ionenkonzentration noch in das Löslichkeitsprodukt ein, also umso weniger Pb-Ionen werden gelöst, je mehr OH-Ionen vorhanden. Da in Lösungen von freier CO_2 sehr wenig CO_3-Ionen, in Lösungen von $NaHCO_3$ jedoch sehr viel sind, muß bei letzteren geringe Pb-Löslichkeit eintreten.

Die Möglichkeit der Annahme von verschiedenen Bleikarbonaten als Bodenkörper je nach der Konzentration der CO_2 oder des $NaHCO_3$ ist zu unterstellen. Ueber die Ergebnisse des Einflusses der freien CO_2

neben $NaHCO_3$, finden sich in der zitierten Abhandlung noch nachfolgende Ausführungen:

$CO_2 + H_2O \quad H_2CO_3$

$H_2CO_3 \quad H^{\cdot} + HCO_3'$ (nur wenig dissoziiert, da schwache Säure).

$HCO_3' \quad H^{\cdot} + CO_3''$ (diese Dissoziation ist noch schwächer).

Beide Gleichungen gehorchen dem Gesetz des Gleichgewichts.

$(H^{\cdot}) \cdot (HCO_3') = k_1 \cdot (H_2CO_3)$

$(H^{\cdot}) \, (CO_3'') = k_2 \cdot (HCO_3')$

$k_1 = 3{,}4 \cdot 10^{-7}$

$k_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-1}$

$$(CO_3'') = k_2 \cdot \frac{(HCO_3')}{(H^{\cdot})}$$

$$(CO_3'') = k_2 \cdot \frac{(HCO_3') \cdot 2}{k_1 \cdot (H_2CO_3)}$$

Bei Anwesenheit von $PbCO_3$ als Bodenkörper gilt:

$$(Pb^{\cdot\cdot}) = \frac{L}{CO_3''}$$

$$(Pb^{\cdot\cdot}) = \frac{L \cdot k_1}{k_2} \cdot \frac{(H_2CO_3)}{(HCO_3')}$$

Diese Gleichung gilt immer, auch für Anwesenheit freier CO_2 und $NaHCO_3$. Da freie CO_2 fast undissoziiert ist, $NaHCO_3$ fast nur einfach dissoziiert, kann man praktisch für H_2CO_3 die molare Konzentration der freien CO_2 und für HCO_3' die molare Konzentration für $NaHCO_3$ einsetzen. Auf Grund dieser Ableitung haben besprochene Verf. folgende Gesetzmäßigkeit geprägt:

Bei Gegenwart von $PbCO_3$ als Bodenkörper ist die Konzentration der Pb-Ionen der der freien CO_2 direkt, dem Quadrate der Konzentration des $NaHCO_3$ umgekehrt proportional, d. h. freie CO_2 vermehrt, gebundene verringert die Korrosion.

Durch einen Kontrollversuch wurde obiger Satz noch eingehend belegt.

Weiterhin erstrecken sich die Versuche auf die Untersuchung des Einflusses von Sulfaten und Fremdsalzen auf die Bleilösefähigkeit. Da die Konzentration der Pb-Ionen abhängig von der Konzentration der CO_2 und $NaHCO_3$-Ionen ist, so werden, wenn die gelöste Pb-Ionenmenge größer ist als dieser Abhängigkeit entspricht, neben den Pb-Ionen undissoziierte Bleimolekeln in erheblicher Menge vorhanden sein. Da in verdünnten Lösungen auch bei zweiwertigen Metallen geringe Disso-

ziationsgrade festgestellt sind, die durch die Anwesenheit gleich-ioniger Salze, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz, zurückgedrängt werden, so ergibt sich, daß die undissoziierten Anteile der Pb-Molekel nicht zu vernachlässigen sind. Stehen nun auch den Pb-Ionen andere Anionen (Cl'; SO_4'') anderer Säuren gegenüber, so werden sich auch hier undissoziierte Moleküle bilden. Als Versuchsergebnis wurde festgestellt, daß durch Zusatz von SO_4-Ionen der Pb-Ionengehalt gestiegen ist, womit sich zeigt, daß das gelöste Pb nicht allein von CO_2 und dessen Salzen, sondern auch von anderen Salzen abhängt. Der günstige Einfluß der freien CO_2 wird so erklärlich: Die Menge der undissoziierten Pb-Salze sind gesetzmäßig mit der Konzentration der Pb-Ionen verknüpft. Wird nun die Pb-Ionenkonzentration nachgeprüft, so wird auch rückwirkend die Menge der undissoziierten Bleisalze verringert, und somit die Gesamtlöslichkeit sinken. Das Verhältnis von freier: gebundener CO_2 reicht aus, um die Blei-Ionenkonzentration und somit die Gesamtbleilöslichkeit herabzudrücken unter der Voraussetzung der Abwesenheit anderer Salze. Im Falle der Anwesenheit muß die freie CO_2 noch mehr verringert werden, $NaHCO_3$ noch mehr vermehrt werden, um eine Gleichheit der Werte zu erhalten.

An dieser Stelle seien noch einige Ansichten zitiert, die gelegentlich des Dessauer Unglücks geäußert wurden, und sich auf dortige Verhältnisse beziehen: Heyer behauptet, daß durch die Bindung der freien CO_2 durch NaOH zu Bikarbonat dem Wasser die Fähigkeit Pb zu lösen genommen wird, andererseits sei festgestellt worden, daß mit NaOH behandeltes Wasser trotzdem, besonders wenn es länger in Leitungsröhren stand, Pb löst, und zwar stärker bei neuen als bei alten Rohren. Es bildet sich zwar eine Schutzschicht, aber nicht in dem Maße, daß die Lösung gänzlich aufhört. Wolfhügel macht für das Dessauer Unglück neben der Salzarmut des Wassers das Leerlaufen der Rohre verantwortlich, während Heyer in der geringen Salzkonzentration keinen wesentlichen Faktor erkennen will. Ruzika traut der freien CO_2, auch wenn sie im Ueberschuß vorhanden ist, hemmende Eigenschaften zu; Clowes unterstreicht diese Ansicht, indem er behauptet, daß die freie CO_2 eine ihrem Volumen proportionale Hemmung auf die Korrosion ausübe.

Neben dem Kaiserlichen Gesundheitsamt hat sich Klut (2) eingehend mit der Korrosion von Blei in Wasserleitungswässern befaßt. Es sei in Folgendem ebenfalls ein kurzer Auszug seiner Niederlegungen gegeben:

In der Erkenntnis, daß nicht nur das Wasser mit gelöstem Blei, sondern auch Bleisalze giftig wirken, legt er seinen Untersuchungen nicht nur die Löslichkeit des Bleies im Wasser, sondern den gesamten Bleiangriff

zugrunde. Es spricht weiterhin aus, daß neben der Beschaffenheit des Bleies als solchem die Ursache für den Bleiangriff in der Zusammensetzung des Leitungswassers zu suchen ist. Er hat den Sauerstoff als Veranlassung für die Einleitung der Korrosion ebenfalls erkannt und somit auch eine Erklärung, daß in dessen Abwesenheit selbst stark Ca-aggressive Wässer keinen Einfluß zeigen, gegeben. Weiter ergibt sich aus seinen Darlegungen, daß die Anwesenheit von Chloriden (über 100 mg/l) von Nitraten (50 mg/l) im Gegensatz zu Karbonaten die Bleiauflösung beschleunigen. Sulfate seien ohne Einfluß. Weiterhin sollen Wässer, die gegen Lackmus und Rosolsäure nicht alkalisch reagieren, bleilösend wirken. Alle aggressiven Wässer, unter Voraussetzung der Sauerstoffanwesenheit, hätten bleilösende Eigenschaften. Vom fließenden Wasser werde kein Blei oder nur in geringen Mengen gelöst, selbst bei Sauerstoffanwesenheit, woran er die Aufforderung knüpft, Wässer, die längere Zeit in Rohrleitungen gestanden haben, nicht zu Trinkzwecken zu benutzen. Wässer mit hohem Gehalt an Kalziumbikarbonat seien befähigt, an der Innenwand der Rohre einen schützenden Wandbelag zu erzeugen. Und zwar erklärt er den Vorgang, indem er sagt, daß sich das Kalziumbikarbonat durch katalytische Vorgänge in freie CO_2 und in das schwer lösliche Kalziumkarbonat zersetze und somit sich ausscheide und dabei einen Wandbelag bilde. Mit der Konzentration des Bikarbonatgehaltes eines Wassers gehe die Stärke des Rohrbelags Hand in Hand. Weiterhin spricht er aus, daß nur in nicht aggressiven Wässern die Möglichkeit einer Schutzschichtbildung gegeben ist. Ein hoher Bikarbonatgehalt ist auf Grund seiner Fähigkeit einen Kalksintherbelag zu bilden, in der Lage, selbst die schädlichen Eigenschaften der Anwesenheit von Chlor-Ionen zu verhindern. Nach seiner Ansicht ist der Angriff auf Pb am stärksten, wenn die Volumina $O_2 : CO_2$ sich wie 1 : 2 verhalten. Bei der Beurteilung eines Wassers sei daher folgender Gesichtspunkt ausschlaggebend: Nur wenn die Schutzschichtbildung eintreten kann, ist die Möglichkeit des Korrosionsrückganges gegeben.

Im Weiteren ergeht er sich über die Möglichkeit von Schutzmaßnahmen, deren Zitierung mit Rücksicht darauf, daß sie nur durch technische Maßnahmen, nicht durch chemische Einwirkung, bewerkstelligt werden, überflüssig wird.

Als weitere Autoren, die sich jedoch nicht nur mit der Korrosion des Bleies, sondern mit dem Gesamtkorrosionsproblem beschäftigt haben, seien Evans (3) und Pollith (4) genannt. Ihre grundlegenden Arbeiten sind dadurch charakterisiert, daß sie ihre Versuche entsprechend den modernsten Auffassungen lediglich unter dem Gesichtspunkt, daß die Korrosion ein elektrochemisches Problem ist, angestellt haben. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird es unterlassen, an dieser Stelle über ihre

Ausarbeitung zu referieren, es sei jedoch bemerkt, daß im Laufe der Abhandlung auf ihre Ansichten und Versuchsresultate, soweit sie im Rahmen des Korrosionsproblems des Bleies liegen, an gegebener Stelle eingegangen wird.

Vorliegende Untersuchungen, die ebenfalls die Korrosion des Pb und Verfolgung der Korrosionsgeschwindigkeit durch Wasserleitungswasser zum Gegenstand haben, sind unter folgenden Voraussetzungen gemacht:

Die verantwortliche korrosionsbewegende Komponente bzw. das Ineinanderspielen verschiedener korrosionsfördernder oder hindernder Faktoren zu erfassen, ist nur dann in den Beeich der Möglichkeit gerückt, wenn die im Wasser vorkommenden Komponenten erst einzeln, dann im Zusammenhang in ihrer Wirkung auf Pb untersucht werden.

Der Begriff der Korrosion in den nachfolgenden Ausführungen sei dahingehend festgelegt:

Unter Korrosion sei jegliche Art der chemischen Veränderung des angewandten Pb verstanden, sei es nun eine Ueberführung in lösliche bzw. unlösliche Salze, seien es Belage, Anfressungen usw. Dadurch erübrigt es sich, im Laufe der Abhandlung von Unterteilungen, wie sie Pollith benutzt, (Surrosion, Erosion usw.) zu sprechen.

Vorversuche.

Die Untersuchung des Einflusses nur der Wasserbestandteile auf die Korrosion des Bleies und der Korrosionsgeschwindigkeit macht folgerichtig zur Bedingung, Korrosionsfaktoren, die in der Beschaffenheit des Pb liegen, auszuschalten. So beeinflußt eine Oxyd- oder Fettschicht das elektrochemische Verhalten des Metalles stark, ebenso metallische, nicht metallische Bestandteile, Gefügeunregelmäßigkeiten, physikalische Verschiedenheiten, lokale Beanspruchungen usw. Da nun nach den neueren Anschauungen die Korrosion einen elektrochemischen Vorgang darstellt, wird durch obige Umstände der Bleiangriff und seine Geschwindigkeit beeinflußt. Die oben erwähnten Faktoren wurden nach Möglichkeit dadurch ausgeschaltet, daß durchgängig mit möglichst reinen Bleiblechen gearbeitet wurde, die mit Alkohol, Aether vorbehandelt, mit Essigsäure geätzt, mit dest. Wasser nachgewaschen und schließlich nur mit Pinzette angefaßt wurden. Außerdem wurden die gleichen Temperaturen (Zimmertemperatur 18—20°) des Versuchswassers und konstante Bleioberfläche (8 cm^2) bei gleichem Wasservolumen (250 ccm) beibehalten. Durch die Ausschaltung der korrosionsbeeinflussenden Momente von Seiten des Bleies selbst, konnte somit der Einfluß der Wasserzusammensetzung auf das Metall klarer herausgearbeitet werden, und zumal den

Versuchsreihen Parallelversuche zur Seite gestellt wurden, so ist auch anzunehmen, daß die Versuche vergleichsfähig sind.

Es galt nun, durch Vorversuche in stehenden Wässern zunächst ein Uebersichtsbild von dem Einfluß der Hauptfaktoren, so der freien Co_2, der gebundenen CO_2, des Sauerstoffs und der Wasserstoffionenkonzentration, zu gewinnen. Die Angaben beziehen sich auf mg/l und sind durch kolorimetrische Bestimmungen erhalten. Festhaftende Korrosionsprodukte auf den Blechen wurden durch Differenzwägung ermittelt.

Bleistreifen wurden in Spiralen gedreht und nach der oben erwähnten Vorbehandlung zwischen Gummistopfen und Flaschenhals eingeklemmt. Die benutzten Flaschen waren mit den fraglichen Wässern ganz gefüllt. Das herrausragende Stück der Bleispirale war zwecks Vermeidung der Luftkorrosion eingefettet. In dem Falle der sauerstoffreien Wässer wurde der Sauerstoff durch abwechselndes Absaugen und Nachdrücken von N_2 oder CO_2, entsprechend der verlangten Wasserzusammensetzung, entfernt. Die Gase, die Bomben entnommen wurden, wurden entsprechend ihrer Eigenart entweder mit alkalischer Hydrosulfitlösung (nach Frantzen) oder saurer Chromchlorürlösung vom O_2 befreit. Das Ueberfüllen des Wassers in die Gefäße, die vorher mit N_2 gefüllt wurden, wurde entsprechend den Vorschriften für Wasseranalyse durch vorsichtiges Abhebern bewerkstelligt. Die Konzentration des O_2- und CO_2-Gases im Versuchswasser wurde durch blinde Versuche kontrolliert. Die Versuchsdauer betrug durchschnittlich 21 Tage.

Die angestellten Vorversuche (s. Anhang) zeigen, daß in jedem Falle Pb korrodiert wird; sobald auch nur eine Spur von Sauerstoff vorhanden ist. Jedoch, obwohl sich die Konzentration des O_2 in zwei Fällen im Anfangswert wie 1 : 130 verhält, so ist doch im Vergleich bei dem Versuch mit geringen O_2 Konz. eine bedeutend stärkere Korrosion wahrzunehmen. Unter der Berücksichtigung der CO_2-Konzentration läßt sich diese Erscheinung erklären, und zwar mit der Auslegung von K l u t (2) der sagt: Freie CO_2 enthaltendes Wasser begünstigt die Korrosion bei Anwesenheit von gelöstem O_2. Das durch den gelösten O_2 in PbO übergeführte und durch HOH in lösliches $Pb(OH)_2$ verwandelte Pb wird bei Anwesenheit von viel freier CO_2 in Bleibikarbonat verwandelt, das in Wasser leichter löslich ist, bei wenig freier CO_2 enstehen fast unlösliche basische Pb-Karbonate. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von gelöstem O_2 und freier CO_2 nimmt das Korrosionsvermögen mit ziemlichem Gehalt an freier CO_2 ab. In dem erwähnten Versuch ist durch die hohe CO_2-Konzentration, nach Maßgabe des sich bildenden $Pb(OH)_2$, die Vorbedingung für lösliches Pb-Bikarbonat gegeben. Mithin kann auch keine Schlierenbildung, die auf unlöslichem $PbO.(H_2O)_2$ bzw. $PbCO_3$-

Bildung beruht, auftreten, da bei diesem geringen O_2-Gehalt das Löslichkeitsprodukt des sich zuerst bildenden $Pb(OH_2)_2$ nicht überschritten werden kann und außerdem die hohe CO_2-Konzentration sofort die Umwandlung in lösliches Bikarbonat veranlaßt. Das Ergebnis der Kombination keine CO_2 und Sauerstoffsättigung gestattet folgende Schlüsse: Freie CO_2 scheint auch zu Schlierenbildung befähigt zu sein, denn die vorhandene O_2-Konzentration ließ eine Ueberschreitung der Höchstlöslichkeit zu. Jedoch scheint sie nur dann Schlierenbildung zu bewirken, wenn ihre Konzentration den Bildungsbedingungen des schwer löslichen basischen Pb-Karbonats entspricht. Ein anderer Versuch zeigt bei gleichem O_2-Gehalt auf Grund seiner, wenn auch geringen CO_2-Konzentration eine Erhöhung der Korrosionsmenge um das 6fache. Die infolge niedriger CO_2-Konzentration entstandenen Schlieren bildeten einen leicht abschüttelbaren Belag auf dem Blech. Der zugehörige Versuch bestätigt erneut, daß eine Verringerung der O_2-Konzentration auch ein Zurückgehen der Korrosion bedeutet, jedoch stellt sich ebenfalls wegen dem Vorhandensein von freier CO_2, der Korrosionswert nicht auf den Punkt ein, der dem O_2-Gehalt allein entspricht, vielmehr entsprechend höher. Die entstandenen basischen Karbonate bilden ebenfalls einen leicht abschüttelbaren Belag. Der Vergleich der Natriumbikarbonatwässer mit Wässern sonst gleicher Zusammensetzung, aber ohne gebundene CO_2, läßt erkennen, daß in ersteren ein bedeutend verringertes Korrosionsvermögen vorhanden ist, sowohl verglichen in den Anfangs- als auch Endwerten. Vergleiche der Bikarbonatkonzentration untereinander zeitigen keine Ergebnisse. Weiterhin wurden Versuche über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das Pb-Lösevermögen gemacht, und zwar in alkalischen Stufen ($NaHCO_3$-Na_2-CO_3-Puffer 0,2 mol.) und sauren Stufen ($NaHCO_3$-CO_2-Puffer) bei Zimmertemperatur und Sauerstoffsättigung. Die Zusammensetzung der Wässer wurde nach einer Kurve auf Grund der Werte von Auerbach und Pick (5), die das Mischungsverhältnis von $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 in den alkalischen p_H-Stufen darstellen, bewerkstelligt, außerdem wurde die Waserstoffionenkonzentration in den einzelnen Wässern durch elektrometrische Methoden kontrolliert. Zur Erläuterung der Arbeitsweise sei noch hinzugefügt, daß selbstverständlich jedem der Daten ein gesonderter Versuch entspricht, der im einzelnen noch durch einen Parallelversuch bestätigt wurde. Bei den Versuchen mit sauren Wässern wurde, um Diffusion vorzubeugen, mit gepreßtem Korkstopfen gearbeitet und außerdem die Flaschen mit Collophonium und Bienenwachs verkittet wurden. Neben der Erfassung der Korrosionsprodukte durch Analyse ergibt ein Maß für die Stärke des Angriffs das Lösepotential eines Metalles in einem Medium. Ersteres gibt die Art an, in welchem Maße

sich das Lösebestreben auswirken konnte, letzteres gibt die Intensität des Korrosionsvermögens wieder. Diese Potentialmessungen wurden gelegentlich der alkalischen und sauren Stufen gemacht. Da die Ergebnisse bedeutungslos waren, wird sowohl von ihrer Diskussion als auch späterhin von der weiteren Anwendung der Potentialmessung abgesehen.

Die praktische Verwirklichung der sauren Stufen wurde nach folgender Methode erreicht: Wässer, die einerseits eine bestimmte Menge CO_2, andererseits eine bestimmte $NaHCO_3$-Konzentration besaßen, wurden gemischt in einem Verhältnis, das theoretisch der gewünschten p_H entsprach. Durch titrimetrische Kontrolle der freien- und gebundenen CO_2 konnte nach der Formel:

$$p_H = - \log 3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{freie } CO_2}{\text{geb. } CO_2}$$

der genaue p_H-Wert errechnet werden.

Einfluß von p_H auf die Bleilöslichkeit.
Angaben in mg/l.

p_H	24 Std.	21×24 Std.	Bemerkungen
8,3	0,3	1,5	
8,56	0,4	1,6	In allen Fällen betrug die Menge des Bleiniederschlags in der Lösung 2,7 mg. Weiterhin wurde eine Zunahme des Gewichts des Bleibleches festgestellt.
8,68	0,6	4,0	
8,92	0,7	6,2	
9,16	1,2	6,2	
9,25	1,6	8,8	
6,52	0,2	1,4	
6,5	0,2	1,4	
6,1	0,5	2,6	
5,32	0,7	8,7	

Die gemachten Feststellungen über den Einfluß von p_H lassen vorbehaltlich späterer Bestätigung, zunächst folgende Schlüsse zu: Sowohl in den sauren als auch in den alkalischen Stufen steigt unzweideutig das Bleilösevermögen an und zwar von p_H 8,3 bis 9,25 und 6,5 bis 5,3. Ein Minimum ist anzunehmen in den Stufen 7 bis 8. Sowohl in den Anfangsbeobachtungen als auch im Endzustand tritt diese Erscheinung zu Tage. Ein Vergleich nur der gelösten Mengen ist deshalb zulässig, da sich die Niederschlagsmengen in derselben Größenordnung bewegen.

Zwangsweise mußte eine Kombination im Vergleich, trotz der verschiedenen Konzentrationen, in den sauren- und alkalischen Stufen stattfinden, denn eine Verringerung der Bikarbonatkonzentration hätte die geringen Spuren von CO_2, die im Wasser immer vorhanden sind,

mehr als angenehm zur Geltung kommen lassen, andererseits wäre man in den sauren Stufen bei höherer Konzentration Schwierigkeiten begegnet, da sich in 0,2 mol. Lösung die CO_2-Mengen in der Größenordnung von Grammen bewegt hätten, und diese Konzentration ist bei Zimmertemperatur und Normaldruck nicht realisierbar. Die Versuchsergebnisse decken sich gut mit den Angaben der Literatur und den Erfahrungen der Praxis. Die angeknüpften Erörterungen in Zusammenhang mit den Vorversuchen sind jedoch nur als Ausblicke zu werten, ein Urteil über die Brauchbarkeit von Wässern können nur Daten geben, die den Ablauf der Korrosionsgeschwindigkeit wiederspiegeln und das Verhalten der benutzten Pb-Stücke in neuen Wässern zeigen.

Hauptteil.

Allgemeiner Teil.

Gesichtspunkte für die weiteren Versuchsanordnungen.

Im weiteren Verlaufe der angestellten Versuche galt es nun die vorerwähnten Erkenntnisse zu vertiefen. Daß zwei Wässer trotz ganz verschiedener Zusammensetzung, am Endpunkt der Beobachtung gleiche Korrosionsmengen aufweisen, liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit. Welches dieser Wässer kann nun als brauchbar, welches als unbrauchbar bezeichnet werden? Die Möglichkeit, diese Frage zu entscheiden, ist dann gegeben, wenn man das Hauptgewicht auf die Beobachtung der Korrosionsgeschwindigkeit legt, d. h. wenn die Beobachtungen in möglichst kleinen Zeitintervallen angestellt werden. Daß auf analytischem Wege die Korrosionsgeschwindigkeit auch kontrollierbar ist, steht außer Zweifel; jedoch werden die technischen Schwierigkeiten in dem Maße wachsen, als die Beobachtungsintervalle kleiner, bzw. die Gesamtbeobachtungsdauer sich ausdehnt. Es war daher notwendig, auf anderem einfacherem Wege die Beobachtung der Korrosion durchzuführen.

Theorie des Korrosionsvorganges.

Es erscheint, bevor die benutzte Apparatur erläutert wird, angebracht, sich über den Begriff der Korrosion und ihre Theorien auszulassen. Von den zahlreichen, z. T. jedoch veralteten und im Gegensatz zu einander stehenden Theorien sei abgesehen, es sei nur eine dem augenblicklichen Stand der wissenschaftlichen Ansichten ent-

sprechende Darstellung gegeben. Die Korrosion ist ein elektrochemischer Vorgang, der sich auf der Oberfläche der Metalle abspielt. Diese Erscheinung kommt durch das Bestreben der vorhandenen Potentialdifferenzen auf dem Metall sich auszugleichen zustande. Diese sogen. Lokalströme sind die Träger der Korrosion. Ihre Ursachen sind

1) in der Beschaffenheit des Metalles selbst zu suchen, sei es, daß durch Verunreinigungen oder verschiedene Behandlung usw. die Vorbedingung für Stellen mit verschiedenem Lösungspotential gegeben waren, und somit, da diese Stellen wie fremde Metalle wirken, Ströme analog der Elektrolyse entstehen, wobei die Teile mit edlerem Potential sich auflösen;

2) in dem das Metall umgebende Medium zu suchen.

Punkt 1) steht deshalb außerhalb der Berücksichtigung, da, wie oben zitiert, sowohl das angewandte Material als auch seine Vorbehandlung diese Einflüsse auf ein Minimum reduziert hat. Das Zustandekommen der Lokalströme, veranlaßt durch das das Metall umgebende Medium, belegt Evans (3) durch folgende Argumente: Werden von zwei Elektroden des gleichen Metalls in derselben Lösung, die eine belüftet, die andere nicht, so tritt ein elektrischer Strom auf, indem die unbelüftete Elektrode zur Anode, während die belüftete zur Kathode wird. D. h. der Mangel von Gleichförmigkeit, der in Punkt 1) in Gefügeverschiedenheiten des Metalles seinen Ursprung hat, ist hier ersetzt durch die ungleichförmige Sauerstoffzugänglichkeit der verschiedenen Teile des Metalles. Es findet an der Anode eine Oxydation oder Auflösung und an der Kathode eine Reduktion statt. Der Reaktionsverlauf an den Kathoden bzw. Anoden kann sich nun folgendermaßen abspielen: An den Kathoden der Korrosionselemente scheiden sich zunächst $H^{\cdot}$-Ionen ab. Für sie kommt vor allem eine kathodische Entladung in Frage. Der Wasserstoff häuft sich nun nicht bis zum Ende der Korrosion an, sondern wird dauernd entfernt. Die Reaktion $2H^{\cdot} = H_2$, d. h. daß H_2 gasförmig entweicht, schließt die Stellung des Bleies zum Wasserstoff im periodischen System aus. Vielmehr ist anzunehmen, daß durch Sauerstoff der Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird. Ob der in Wasser gelöste Sauerstoff direkt oxydiert oder ob sich erst Bleioxyd bildet, das dann durch Wasserstoff reduziert wird, ist zunächst unwesentlich. Wie schon früher erwähnt, ist die Anwesenheit von Sauerstoff zur Korrosion des Bleies unumgänglich notwendig. Der Sauerstoff wirkt in diesem Falle als Depolarisator, indem er den an der polarisierten Kathode befindlichen Wasserstoff depolarisiert und dadurch das Fließen eines elektrischen Stromes ermöglicht, da, wo sonst keine Wasserstoffentwicklung eintreten kann. Als Grundfaktor ist festzuhalten, daß die depolarisierende Eigenschaft des Sauerstoffs der einleitende und fort-

setzende Moment der Korrosion ist. Die Korrosionsgeschwindigkeit und somit auch die Korrosionsmenge ist notwendigerweise abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs an die Kathodenfläche.

Betrachtungen über die Möglichkeit der direkten Messung der Korrosion.

Eine bequeme Messung der Geschwindigkeit und Menge der Korrosion ergibt sich dann, wenn man die verantwortlichen Sauerstoffdepolarisationsströme so in einem System rekonstruiert, daß sie nach Art eines Elementes ihre EMK. der Kontrolle durch ein Meßinstrument zugänglich machen. Dies wurde bewerkstelligt durch Kombination des benutzten Bleibleches mit Platin, denn jeweils, wenn zwei Metalle mit verschiedenem Potential zu einem Element kombiniert werden, treten Sauerstoffdepolarisationsströme auf. In der Paarung Pb-Pt geht die Richtung des Stromes vom elektropositiverem Pt zum elektronegativeren Pb, d. h. es löst sich Blei auf. Von Thödt (4) wurde nun gelegentlich eines Exposés über die Möglichkeit der direkten Erfassung der Korrosion durch Strommessung neben andern Forschern ausgesprochen, daß in solchen Lokalelementmodellen, wie sie vorerwähnte Elemente darstellen, die in der Zeiteinheit korrodierte Metallmenge kontrollierbar ist, durch die als Depolarisationsstrom direkt meßbare Sauerstoffmenge, welche in der Zeiteinheit an eine mit dem zu untersuchenden zu einem Element kombinierten edleren Metall gelangt. Die Beweisführung wurde von Thödt mit metallischem Fe-Draht in den mannigfaltigsten Versuchsreihen durchgeführt, und ist gelungen. Sie führt weiterhin zu folgenden Erkenntnissen: Nach dem Faradayschen Gesetz läßt sich unter Berücksichtigung der Oberfläche des edleren Metalls in der Zeiteinheit die Korrosionsmenge numerisch erfassen, und der Befund deckt sich in erträglichen Grenzen mit den analytisch erhaltenen Werten. Als wesentliche Momente ergab sich bei Thödt bei dessen Versuchen noch Folgendes: Der angezeigte Korrosionsstrom ist unabhängig von Form und Größe des Prüfstückes, lediglich abhängig von der Größe der edleren Oberfläche; d. h. der an die edlere, bekannte Oberfläche diffundierende Sauerstoff bestimmt die Stromstärke. In diesen Elementen sind also die kathodischen Vorgänge an eine edlere, leicht zugängliche und kontrollierbare Platinfläche verlegt. Obige Erkenntnisse verwertete zitierter Verf. zur Konstruktion eines Korrosimeters. Es war naheliegend, diese Ergebnisse auch zur Kontrolle und Erfassung der korrodierenden Faktoren des Bleies unzuwenden.

Erläuterungen der angewandten Apparatur und Beweis ihrer Brauchbarkeit.

Als Meßinstrument wurde ein Milliamperemeter von der Empfindlichkeit $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ Amp. bzw. $0{,}8 \cdot 10^{-6}$ Amp. pro Skalenteil verwandt.

Zunächst galt es nun durch Versuche zu ergründen, ob eine numerische Gleichheit zwischen gemessenem und analytisch bestimmtem Wert erzielbar ist. Wenn diese Aequivalenz sich verwirklichen läßt, so ergibt sich in dem System Pb—Pt die Möglichkeit durch Strommessung direkt die Korrosionsmenge zu erfassen. Die Empfindlichkeit des angewandten Ampèremeters konnte durch zwei parallel geschaltete Widerstände so reguliert werden, daß alle vorkommenden Stromstärken in den Meßbereich des Instrumentes gebracht werden konnten. Der erste Widerstand war ein Schalterrheostat, der zweite ein Stöpselrheostat. Zunächst wurde geprüft, ob trotz verschiedener Widerstände, die Endwerte nach der Umrechnung numerisch gleich sind. Der Vergleich der bei verschiedenem Widerstand erhaltenen Werte, läßt keinen Unterschied erkennen, somit werden weder durch Schaltung noch durch die Widerstände Fehler in die Versuchsergebnisse hineingetragen. Als Reaktionsgefäß wurden Weithalsflaschen von 250 ccm Inhalt benutzt. Verschlossen waren die Flaschen mit vierfach durchbohrtem Gummistopfen. In ca. 1,5 bis 2 cm Abstand befanden sich die Elektroden. Die Leitungsdrähte waren durch Glasrohre geführt. Das Glasrohr, das die Pt-Elektrode trug, war zugeschmolzen, sodaß der Zuführungsdraht mit dem Medium nicht in Berührung kam. Die Elektrode wurde an das aus dem Glasrohr herausragende Cu-Drahtstück gehängt und dann an der Verbindungsstelle mit Paraffin überkittet, sodaß das Cu-Metall ebenfalls von der Flüssigkeit isoliert war. Die Gefäße wurden ganz gefüllt, sodaß zwischen Lösung und Stopfen kein Gasraum mehr möglich war. Nach folgender Formel wurden die Stromstärken berechnet:

$$I = i_1 + i_2$$

$$i_1 = \frac{i_2 + W_1}{W_2}$$

W_1 = Widerstand der Rheostaten.
i_2 = abgelesenes Skalenteil.
W_2 = innerer Widerstand des Meßinstrumentes.

Die Oberfläche der Platinelektroden war durchweg 2 cm², die Oberfläche der Pb-Elektrode wurde durchgängig auf 8 cm² gehalten. Die Anwendung des Faradayschen Gesetzes machte die Errechnung der Pb-Mengen möglich.

96560 Amp./sec. — 103,6 g Pb

$$1 \text{ Amp./sec.} — \frac{103{,}6}{96560} \text{ g Pb}$$

$$1 \cdot 10^{-6} \text{ Amp./sec.} — \frac{103{,}6 \cdot 10^{-6}}{96560} \text{ g Pb}$$

$$1 \cdot 10^{-6} \text{ Amp./24 Std.} — \frac{103{,}6 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 10^{-6}}{96560} \text{ g Pb}$$

Pb-Menge in mg auf 24 Std.

bei a Skalenteilen und $\frac{103{,}6 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot a \cdot 10^{-6}}{96{,}56 \cdot n}$ g Pb

n cm² Oberfläche —

Es wurden nun Messungen in verschiedenen Wässern gemacht, um die Brauchbarkeit der Versuchsdaten zu prüfen. Analytisch wurde das Pb gemäß den Vorschriften für Wasseranalyse, kolorimetrisch bestimmt, auch eventl. Niederschläge, sei es auf dem Bleche selbst festhaftend, oder in der Lösung suspendiert, wurden durch Ablösen bzw. Auflösen in Ammoniumazetatlösung, Verdünnen, zur kolorimetrischen Bestimmung reif gemacht. Die Zusammenfassung der kolorimetrierten Teilergebnisse ergaben befriedigende Uebereinstimmung mit den errechneten Werten. Die errechneten Werte ergaben sich unter Zugrundelegen der Pt-Oberfläche, der Zeit und den aus allen Ablesungen durch Durchschnitt ermittelten Stromstärken.

Einzelheiten der Handhabung der Apparatur.

Kleine Differenzen der Elektrodenentfernung zeitigten keinen Einfluß, ebenso war die Wirkung gleich, ob die Elektroden tief in der Flüssigkeit oder mehr in der Nähe der Oberfläche sich befanden, jedoch muß die Beobachtung aller vorher beschriebenen Maßnahmen vorausgesetzt werden. Eine vergrößerte Pt-Oberfläche ergab eine größere Stromstärke, während die Pb-Oberfläche, die immer in ihren Ausmaßen über der der Pt-Elektrode gehalten wurde, durch Vergrößerung keinen Einfluß erkennen ließ. Zur eventl. Korrectur der erhaltenen Werte wurde in einem blinden Versuch das Verhalten des zur Befestigung des Pb-Bleches verwandten Cu-Drahtes im Meßinstrument beobachtet, dank des Verkittens mit Paraffin war kein Stromstoß festzustellen. Zur Benutzung der Apparatur bei Wässern in bewegtem Zustande wurden in Abänderung der Versuchsflasche, noch zwei zu Kapillaren ausgezogene Glasrohre eingefügt, das eine als Gaszuführungsrohr, das andere zwecks Ausgleich des Gasdruckes mit der Atmosphäre. In den Stehversuchen wurden die Kapillaren zugeschmolzen. Der Bewegungszustand der Wässer wurde verwirklicht durch Hinzuziehung der entsprechend dem neuen Zweck abgeänderten Apparatur, wie sie von Heckmann (5) in seiner Dissertation eingehend erläutert wird. Die Gaskonzentrationen in den Versuchswässern wurden durch blinde Versuche laufend kontrolliert. Bei den bewegten Wässern wurde vor der Messung der Stromstärke der Gasstrom abgestellt, und nach einer durchgängig einheitlichen, mit der Stoppuhr kontrollierten Zeit (ca. 20—30 Sek.) erst die Messung vorgenommen. Nach dieser Zeit hatte sich erfahrungsgemäß die Sauerstoffdiffusion ausgeglichen, d. h. die Sauerstoffkonzentration in der Lösung hatte überall den gleichen Wert,

und in diesem Falle konnte die Größe der Stromstärken erst den wahren Werten gleichkommen. Tatsächlich waren alle in bewegtem Zustande gemessenen und dann umgerechneten Daten völlig unbrauchbar. In dem Bewußtsein, daß eine Gleichartigkeit der Oberflächen bei den Elektroden sich praktisch nicht verwirklichen läßt, somit die Möglichkeit gegeben ist, daß an den beiden Elektroden, wenn auch in geringer Differenz, verschiedene Saurstoffkonzentrationen elektromotorisch wirksam sein werden, muß notwendigerweise bei den Vergleichswerten die Fehlergrenze weitergezogen werden. Da andererseits die Reproduzierbarkeit auf analytischem Wege erschwert ist durch den Zwang, mit Agenzien fest haftende Korrosionsprodukte zu lösen, die auch metallisches Blei angreifen, nicht nur die Schicht auf ihm, so werden analytisch gefundene Werte stets differieren, was tatsächlich der Fall ist. Die Vergleiche lassen aber trotz allem den Schluß zu, daß die angewandte Versuchsanordnung befähigt ist, auf kurze fast quantitative Art die Korrosion zu verfolgen; die Werte aus verschiedenen Versuchsreihen sind vergleichbar, zumal sie durch Parallelversuche gedeckt sind. Auch etwa vorhandene Fehlerquellen werden, da sie sich dann durchweg in den Messungen wiederfinden, somit als relative Fehler bei der Beurteilung der Korrosionsergebnisse ohne Belang sein.

Erklärung der Möglichkeit der Messung der am Ende eines Versuchs noch wirksamen Oberfläche.

Erläuterung der Versuchsanordnung der Oberflächenmessung.

Eine wertvolle Ergänzung, der Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, ist die Möglichkeit, die nach Ablauf des Versuchs noch wirksame Oberfläche des Prüfstücks zu erfassen. Die Charakterisierung eines Metalls unter dem Gesichtspunkt der wirksamen Oberfläche ist besonders in den Fällen, da es sich um Bildung und Wirkung von Schutzschichten handelt, von Wichtigkeit. In der Kombination Pb-Pt war als Konstante die Oberfläche des Pt-Bleches (2 cm^2) eingeführt. Die Wirkungsweise und die Funktionen dieses Lokalelementmodelles wurde schon eingehend erläutert. Wird nun in analoger Weise das Prüfstück mit einem unedleren Metall gekoppelt, so wird es in diesem Falle die Funktionen des Pt-Bleches in der ersten Versuchsanordnung ausüben, d. h. der Korrosionsstrom, der natürlich ebenfalls wieder meßbar ist, wird nicht durch chemische Veränderungen der Pb-Elektrode, sondern durch das Lösungsbestreben des unedleren Metalles bestritten. Da nun auch die Pb-Oberfläche auf konstanter Höhe gehalten wurde (8 cm^2), ließ sich auf folgende Art leicht die wirksame Oberfläche des Prüfstücks am Ende des Versuches feststellen: Es wurde in dest.

Wasser Pb gegen Zn geschaltet. Beide Elektroden, ebenfalls in Form von Blechen gehalten, wurden in derselben Weise vorbehandelt. Der Messungswert, der durch Kombination eines noch unbenutzten Bleibleches gegen Zn resultierte, wurde als Standardwert = 100% wirksame Oberfläche gesetzt. Wurde nun das benutzte Pb-Blech gegen Zn geschaltet, so ergab der erhaltene Messungswert, umgerechnet auf cm^2, im Verhältnis zu dem Standardwert, bezogen auf 100, die wirksame Oberfläche in %/cm^2. Standardwert/cm^2 in dest. Wasser bei Sauerstoffsättigung, Zimmertemperatur = 7,6 Amp. cm^2 . 10^{-6}. Es ergab sich somit folgende Ausrechnungsformel:

$$x = \frac{\text{Messungswert des benutzten Bleches} \cdot 100 \cdot 10^{-6}}{7{,}6 \cdot \text{Oberfläche Pb}} = \%/cm^2$$

Analog den Erfahrungen und früheren Darlegungen war auch hier die Oberfläche des unedleren Metalls ohne Belang. Die ersten Versuchsdaten beziehen sich auf Wässer, die analog den Versuchswässern zusammengesetzt waren, es wurde jedoch dann die Oberflächenmessung nur noch in dest. Wasser vorgenommen, da bei hohen CO_2 bzw. O_2-Konzentrationen parallele Versuchswässer schwer herzustellen waren, und die Werte untereinander bei Parallelversuchen stark schwankten, was bei den Messungen in dest. Wasser nicht der Fall war. Im übrigen hat diese Abweichung als relativer Fehler keinen Einfluß auf die Richtigkeit der durch Vergleich entstandenen Schlüsse. Die Korrosionswerte, die sich im vorliegenden Falle auf Grund der konstruierten Lokalelementmodelle ergaben, liegen selbstverständich relativ bedeutend höher, als es in der Praxis der Fall sein wird. So sind doch die Oberflächenverhältnisse Pb : Pt wie 4 : 2, d. h. in der Praxis müßte auf 4 cm^2 Pb-Rohr eine metallische Beimengung von 2 cm^2 Oberflächengröße verteilt sein. Eine Größenordnung, die selbst bei stark legiertem Blei kaum in der Praxis eintreten wird. Wenn nun durch vorliegende Untersuchungen die optimalen Bedingungen der Brauchbarkeit eines Wassers erkannt sind, so wird sich ein solches Wasser in der Praxis natürlicherweise noch bedeutend erweiterte Verwendungsmöglichkeit aufweisen, wie auch Wässer, die nach vorliegenden Ergebnissen eigentlich schon unbrauchbar erscheinen, trotzdem noch verwertbar sein werden. Die Vergleichswerte zwischen errechneten und kolorimetrierten Pb-Werten ergaben, wie festgestellt, gute Uebereinstimmung; da nun vorliegende Lokalelementmodelle nur während der Zeit der Messung geschlossen waren, so ergab sich, daß an die Pb-Elektrode auch Sauerstoff diffundiert und daß der durch diesen Depolarisationsvorgang bedingte Korrosionsstrom innerhalb des Pb-Bleches in seiner Größenordnung bei geschlossenem System dem einer Oberflächengröße von 2 cm^2 Pt entspricht.

Spezieller Teil.

Einfluß des Sauerstoffs, von p_H, von $NaHCO_3$-Konzentrationen in $NaHCO_3$-Na_2CO_3-Puffer in stehendem und bewegtem Zustand.

Nachfolgende Tabellen zeigen den Zusammenhang zwischen Korrosionswert und Sauerstoffgehalt.

Einfluß des Sauerstoffs in stehenden $NaHCO_2$-Na_2CO_3-Puffern
p_H : 8,3 Konz. : $NaHCO_3$ 0,2; 0,02; 0,002 mol.
Temp. : 18,8°.
Zahlenangaben beziehen sich auf die Sofortmessungen Amp./cm².

O_2 mg/l	0,2	0,02	0,002	Korrosionsbild
5,1	—	—	20	
5,2	—	20,4	—	Dunkelwerden des
6,3	21,5	21,4	20,4	Bleches, keine
9,2	27,5	—	—	Schlieren, kein Nie-
9,5	—	33,1	—	derschlag auf Blech.
18,9	43,5	53,5	46,7	

Einfluß des Sauerstoffs bei Variation von p_H und der $NaHCO_3$-Konz. Stehendes Wasser $NaHCO_3$-Na_2CO_2-Puffer Konz. 0,2; 0,02; 0,002 mol. Temp. : 18,8°.
Angaben der Sofortmessungen Amp./cm² . 10^{-6}.

p_H	O_2 mg/l	0,2	0,02	0,002	Korrosionsbild
8,68	7,2	22,9	20,4	—	
8,68	7,8	—	—	20,4	
8,92	6,3	12,7	—	—	Dunkelwerden des
8,92	6,8	—	—	17,8	Bleches,
9,25	7,4	—	17,8	15,3	keine Schlieren,
9,25	7,6	—	17,8	—	kein Niederschlag
9,25	7,7	17,8	—	—	auf Metall.
9,25	8	20,4	—	—	
9,25	8,2	—	22,9	22,9	

Einfluß des Sauerstoffs in bewegten Wässern. $NaHCO_3$-Na_2CO_3-Puffern, bei konstanter p_H : 8,3 unter Variation der $NaHCO_3$-Konz. : 0,2; 0,02; 0,002 mol. Temp. : 18,8°.
Angaben der Sofortmessungen Amp./cm² . 10^{-6}.

O_2 mg/l	0,2	0,02	0,002		Korrosionsbild.
0,5	0,3	0,4	0,5		
4,8	17,8	—	—		
6,0	20,4	12,7	7,8		
6,8	22	14,5	—		Dunkelwerden
6,9	22,2	—	15,3	(17,8)	des Bleches,
7,8	—	33,1	20,4		keine Schlieren,
8,5	33,1	33,1	—		kein Niederschlag
14,1	35,7	35,7	40,8		auf Blech.
18,1	40	—	—		
20,6	41	40,8	45,9		
38	50,4	50,4	—		

Einfluß des Sauerstoffs in bewegten Wässern in Natriumbikarbonat-Natriumkarbonat-Puffern p_H 8,56 — 9,25 unter Variation der Konz. : 0,2; 0,02; 0,002 mol. Temp. : 18,8°.

Angaben der Sofortmessungen Amp./cm² . 10^{-6}.

p_H	O_2 mg/l	0,2	0,02	0,002	Korrosionsbild
8,56	12,6	—	—	22,9	
8,68	6,5	15,3	—	15,3	
8,68	10,6	—	—	—	
8,68	12,6	—	—	28,5	
8,78	10,6	—	—	26,5	
8,92	6,9	—	—	17,8	
8,92	7,2	15,3	17,8	—	Dunkelwerden
8,92	10	17,1	(30,6)	—	des Bleches,
8,92	12	—	—	30,6	keine Schlieren,
9,16	10,6	—	—	33,1	kein Niederschlag
9,25	7,2	—	—	15,3	auf Blech.
9,25	10	—	—	33,4	
9,25	10,6	33,1	—	—	
9,25	12,2	—	38,2	—	
9,25	12,7	40,8	—	—	
9,25	15,3	—	51	—	
9,25	19,7	(91,8)	—	—	

Die Ergebnisse der Versuchsreihen über den Einfluß des Sauerstoffs bei der Korrosion in stehenden Wässern bestätigen in ihrer Gesamtheit den Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Korrosionsangriff. Die Werte, die alle in ihrer Eigenschaft als Sofortmessungen, den ersten Angriff auf das Pb wiedergeben, zeigen deutlich, daß mit zunehmender Sauerstoffkonzentration auch der Angriff auf das Pb heftiger wird. Dieses verstärkte Einsetzen der Korrosion bei Zu-

nahme des Sauerstoffgehaltes ist bei sämtlich angewandten Konzentrationen zu beobachten. Auch die Größenordnung des Angriffs bewegt sich bei den $NaHCO_3$-Konz. : 0,2; 0,02; 0,002 mol. entsprechend dem Sauerstoffgehalt auf gleicher Höhe. So ergeben die Durchschnittswerte, umgerechnet auf 24 Std./mg/Pb/cm² — unter der Annahme, daß in den ersten 24 Std. keine Momente hinzukommen, die die Diffusionsgeschwindigkeit des O_2 stören könnten — z. B. bei O_2 = 6,3 mg i/l in allen drei Fällen ca. 2,1 mg/cm² Pb. Auch bei höherem Sauerstoffgehalt rechtfertigen die Ergebnisse die Annahme, daß der Sauerstoff als ausschlaggebender Faktor ohne Rücksicht auf Konzentrationsunterschiede der Pufferlösung die Größenordnung des Korrosionsbeginnes bestimmt. Die Frage, ob die Variation der p_H-Stufen Einfluß hat auf die Korrosionsanfangsgeschwindigkeit, muß verneint werden, denn in allen behandelten Fällen, selbst bei verschiedenen Konzentrationen, bewegen sich die Pb-Mengen auf der gleichen Höhe (1,9—2,2 mg Pb).

Die Daten aus den Versuchen mit bewegten Wässern lassen erneut wieder die Beziehung zwischen Sauerstoffkonzentration und Anfangsgeschwindigkeit erkennen. So decken sich die Werte bei 0,2 mol. Konz., p_H 8,3 einwandfrei mit den aus den Stehversuchen erhaltenen. Die Korrosionsanfangsgeschwindigkeiten in den Konzentrationen 0,02; 0,002 mol. bleiben bei O_2 = 6,9 — 7,2 mg i/l etwas gegen die sonstigen zurück. Sie werden jedoch bei O_2 = 8,5 mg i/l wieder eingeholt und bleiben dann in entsprechenden Bahnen, sodaß auch hier anzunehmen ist, daß Konzentrationsunterschiede der $NaHCO_3$-Lösung ohne Einfluß sind. Was den Einfluß der p_H-Stufen in Versuchen mit bewegten Wässern anbelangt, so ist er auch ohne Bedeutung, sind doch die den entsprechenden Sauerstoffgehalten zugeordneten Messungsergebnisse — besonders klar ersichtlich bei der Konzentration 0,002 — zahlenmäßig gleich denen in stehenden Wässern. In den Konzentrationen 0,2 und 0,02 mol. sind Schwankungen der Pb-Menge zwischen 0,3 — 0,5 mg/24 Std./cm², also auch geringe Differenzen, sodaß auch hier eine Abstufung der p_H keine Wirkung zeitigt.

Gelegentlich der Vorversuche wurde eine Hypothese aufgestellt, daß eine Abhängigkeit zwischen Pb-Mengen und p_H bestehe, die sich in Gegensatz zu den letztgemachten Feststellungen stellt. Diese Gegensätzlichkeit besteht jedoch nur scheinbar, denn im ersten Falle fußt das Urteil auf einem analytisch erworbenem Ergebnis nach mindestens 24 Std., ein Wert, der tatsächlich einer Summe von Korrosionswerten in letzterem Falle entspricht. Der Sofortwert verkörpert also gleichsam ein Differenzial des analytisch erfaßten. Da nun außerdem die Umrechnungen unter dem Vorbehalt gemacht sind, daß in der fraglichen Zeit keine die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflussenden Erscheinungen

eintreten, so kann eine Angleichung an obige Werte erst erfolgen, wenn die Umrechnung auf Grund von Daten erfolgt, die den Korrosionsverlauf bis zum Ende widerspiegeln.

Zusammenfassend ergibt sich: Es besteht kein Unterschied zwischen bewegten und stehenden Wässern unter dem Gesichtspunkt der Sofortwerte. Erst in zweiter Linie wird die Größenordnung der Korrosion von den p_H-Stufen, der Salzkonzentration, dem Bewegungszustande diregiert. Ueber den Einfluß dieser sekundären Faktoren sollen nachstehende Versuchsreihen Aufschluß geben.

Analog den vorherigen Feststellungen zeigen auch Messungen über einen größeren Zeitbereich eindeutig die Abhängigkeit der Korrosionsintensität vom Sauerstoffgehalt. So lassen bei gleicher p_H und Konzentration die Werte Pb/mg ein Ansteigen mit Wachsen des Sauerstofgehaltes wieder deutlich hervortreten.

Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt und den Messungsergebnissen über einen größeren Zeitbereich, umgerchnet in mg Pb/cm² pro 24 Std. in bewegten $NaHCO_3$-$NaCO_3$-Puffern p_H 8,3 Konz. 0,2; 0,02; 0,002 mol.

O_2 mg i/l	0,2	0,02	0,002
0,5	0,03	0,04	0,04
6,9	1,7	—	—
6,9	1,7	—	—
7,3	2,3	—	—
8,8	—	1,7	2,0
8,8	—	1,6	—
9,5	—	2,2	—
14,1	—	1,8	—
15,6	1,9	—	—
20,6	—	3,3	3,7

Eine Erscheinung bedarf jedoch der Erklärung. Bei ziemlich hoher Sauerstoffkonzentration bleiben die Pb-Mengen weit hinter denen, die auf Grund der Sofortwerte zu erwarten sind, zurück. Diese Beobachtung ist durchgängig in allen Wässern mit hohem Sauerstoffgehalt wahrzunehmen, denn schon nach kurzer Zeit (24 Std.) tritt ein Stromabfall ein, bis zu Werten, die von Wässern mit O_2 = ca. 8 — 10 mg i/l, aber sonst gleicher Zusammensetzung erst nach mehr als 180 Std. erreicht werden. Durch Schutzschichtbildung läßt sich der Vorgang weder erklären, noch konnte eine solche festgestellt werden. Auch lassen die Messungsergebnisse der Oberfläche die Annahme einer Schutzschichtbildung nicht zu, und nicht zuletzt stehen die noch wirksamen Oberflächen, die bis um 80% zugenommen haben, in krassem Gegensatz zu den gefundenen Pb-Mengen. Es ist daher eine Passivierung des Pb anzunehmen, indem der hohe Sauerstoffgehalt Veranlassung war,

für ein starkes Zerfressen der Pb-Oberfläche. Diese aufgerauhte Metallfläche, die durch den mikroskopischen Befund bestätigt wird, hat sich wahrscheinlich mit Sauerstoffbläschen oder leichten Oxydschicht bedeckt, und wurde so elektromotorisch unwirksam. In dem Augenblick, wo die Abdeckung durch mechanischen Einfluß zerstört wird, wird entsprechend der Anfangskorrosionsgeschwindigkeit mit erneuter Heftigkeit die Korrosion einsetzen.

Im Zeitbild, in nachstehender Tabelle erläutert, ergibt sich die Bestätigung, daß mit erhöhter p_H-Stufe im alkalischen Gebiet ($NaHCO_3$-Na_2CO_3-Puffer) eine verstärkte Korrosion die Folge ist.

Abhängigkeit von p_H und Korrosionsmenge in bewegtem Wasser $NaHCO_3$-$NaCO_3$-Puffer Konz. 0,2; 0,02; 0,002. Angaben in mg Pb/cm²/24 Std. p_H 8,56 — 9,25.

p_H	O_2 mg i/l	0,2	0,02	0,002
8,56	12,6	—	—	2,5
8,68	10,6	0,7	—	—
8,78	10,6	—	—	2,7
8,92	10	1,7	—	—
9,16	10,6	—	4,6	3,3
9,25	12,7	3,95	—	—

Weiterhin wurden Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Bewegungsgeschwindigkeit angestellt. Es konnten keine merklichen Unterschiede erkannt werden zwischen Wässern in verschiedenem Bewegungszustand bei geicher Sauerstoffkonzentration. Wahrscheinlich wird sich dieses Moment erst dann als schwerwiegend erweisen, wenn die Bildung von Schutzschichten zum Abstoppen der Korrosion notwendig werden.

Einfluß des Sauerstoffs, von p_H, von $NaHCO_3$, CO_2 Konzentrationen in $NaHCO_3$-CO_2-Puffer in stehendem und bewegtem Zustand.

Nachfolgende Versuche dienen zur Feststellung, ob auch im sauren Gebiet, wie im alkalischen eine Abhängigkeit zwischen Sauerstoffgehalt und Sofortwert bzw. zwischen p_H und Korrosionswert nach 24 Std. erkennbar ist. Die Versuche wurden wieder in bewegtem und stehendem Zustand angestellt. Im letzteren Fall wurde sowohl mit offenen wie mit geschlossenen Gefäßen gearbeitet. Um sowohl im offenen wie im geschlossenen System bei gleichem p_H arbeiten zu können, wurde die $NaHCO_3$-Konzentration so gehalten, daß unter Berücksichtigung des CO_2-gehaltes des Wassers — ca. 3 — 6 mg freie CO_2 pro Liter — eine Wasserstoffionenkonzentration von 6,8 resultierte. Der Sauerstoffgehalt betrug 7 — 8 mg/l. Bei höherer $NaHCO_3$-Konzentration wäre auch eine Erhöhung des CO_2-Gehaltes notwendig gewesen, natür-

licherweise wäre im Falle der offenn Gefäße ein Gasaustausch mit der Atmosphäre die Folge gewesen, die eine genaue Kontrolle von p_H bzw. einen Vergleich zwischen offenen und geschlossenen Gefäßen nicht zugelassen hätte. Dieser Vergleich war insofern interessant, als man in der Praxis beobachten konnte, daß beim Leerlaufen von Rohren und späterem Nachfüllen eine erhöhte Korrosion wahrnehmbar war. Die Klärung dieser Beobachtung war gelegentlich der Versuche mit alkalischen Medien nicht möglich, da in der Praxis freie CO_2 im Wasser vorhanden ist. Deshalb wurde auch nur bei der Untersuchung der sauren Wässer die Unterscheidung zwischen offenen und geschlossenen Versuchsgefäßen gemacht. Werden nun unter sonst gleichen Bedingungen keine Unterschiede zwischen offenen und geschlossenen Versuchsergebnissen festgestellt, so bedeutet das für die Praxis, daß lediglich die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration Veranlassung für eine Korrosionserhöhung ist; zumal der Begriff der Korrosion ausdrücklich als chemische Veränderung gekennzeichnet ist. Das teilweise Leerlaufen der Wasserrohre bedeutet ja weiter nichts als eine Vergrößerung des über der Flüssigkeit stehenden Gasraumes, was ja auch der Fall ist bei offenen Gefäßen im Vergleich zu geschlossenen.

Abhängigkeit vom Sauerstoff in bewegtem Wasser, Mittelwerte aus Parallelversuchen p_H 6,8 $NaHCO_3$-CO_2-Puffer.

O_2 mg i/l	Amp./cm² Sofortwerte
0,5	0,4
2,3	2,1
6,2	10,7
7,1	11,1
7,9	11,4
10,6	16,1
13,5	17,8
17,2	29,2

Einfluß des Sauerstoffs in bewegten Wässern unter Variation von p_H $NaHCO_3$-CO_2-Puffer, Angaben der Sofortmessung Amp./cm² . 10^{-6}.

p_H	O_2 mg i/l	Amp./cm² Sofortwerte
7,22	2,3	2,3
6,72	4	16,7
6,67	2,3	2,1
6,6	19,4	63,7
6,58	15,2	20,4
6,37	2,3	2,6
6,36	4	22,9
6,25	19,4	66,3

p_H	O_2 mg i/l	Amp./cm² Sofortwerte
6,2	15,2	35,7
6,03	2,3	1,7
5,75	4	17,8
5,63	15,2	33,1
5,6	9,9	25,5
5,46	4	17,8
5,37	2,3	10
5,35	9,9	33,1
5,3	15,2	38,2
4,75	4	17,8
4,65	15,2	28
4,6	9,9	20,4

Abhängigkeit von p_H und Korrosionsmenge in sauren stehenden Wässern. $NaHCO_3$-CO_2-Puffer. Angaben in mg Pb/cm²/24 Std. p_H 6,29 — 4,97.

p_H	O_2 mg i/l	Pb/mg/24 Std./cm²
6,29	7,6	1,0
6,25	7,0	1,1
5,12	6,2	1,2
4,97	5,6	1,2

Abhängigkeit von p_H und Korrosionsmenge in sauren bewegten Wässern. $NaHCO_3$-CO_2-Puffer. Angaben in mg Pb/cm²/24 Std. p_H 6,8 — 4,75.

p_H	O_2 mg i/l	Pb/mg/24 Std./cm_2
6,8	7,5	0,9
6,67	2,3	0,2
6,37	2,3	0,3
6,03	2,3	0,3
5,4	4	1,1
5,37	2,3	0,7
4,75	4	1,3

Die Tabellen der sauren Pufferlösungen (s. auch Anhang) geben den Korrosionsverlauf abhängig von der Zeit wieder. Zwischen den verschiedenen Versuchsreihen ergibt sich kein Unterschied. Es ergeben sich zu gleichen Zeiten gleiche Korrosionswerte. Auch die sonstigen Beobachtungen differieren nicht. Da die Annahme der Abhängigkeit von Sauerstoffgehalt und Sofortwert bisher durchgängig ihre Bestätigung fand, wurde im sauren Gebiet dieser Fall nur bei bewegten Wässern untersucht. So wurde auch im Falle der sauren Wässer die Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt und Sofortwert klar erkannt. Zwischen den Versuchen in offenen und geschlossenen Reaktionsgefäßen ist ebenfalls kein Unterschied wahrzunehmen, unter der Voraussetzung der gleichen

Sauerstoffkonzentration. Somit bedeutet der in der Praxis vorkommende Fall der Korrosionserhöhung bei Leerlaufen der Rohrsysteme tatsächlich nichts anderes als die Folge einer schnelleren Sauerstoffdiffusion. Innerhalb der Gruppe der sauren Versuche ist ein Unterschied des Sauerstoffeinflusses wahrzunehmen, und zwar steigt die Korrosionsgeschwindigkeit in den Fällen, da eine erhöhte Bikarbonatkohlensäurekonzentration vorliegt, schon bei geringem Ansteigen des Sauerstoffgehaltes unverhältnismäßig stark an im Vergleich zu sauren Stufen mit geringerer Salzkonzentration; nicht zuletzt halten sich die Korrosionswerte auch nach längerer Beobachtungsdauer auf größerer Höhe. Ein Unterschied in den augenscheinlichen Aeußerungen der Korrosion gibt eine Möglichkeit der Erklärung. So sind in den Fällen, da die $NaHCO_3$-Konzentrationen der Pufferlösung eine geringe ist, sofort Schlieren und Bildung eines flockigen Belages auf dem Bleche wahrnehmbar, während diese Erscheinung bei erhöhter Konzentration ausbleibt. Im ersteren Falle scheint also dieser Niederschlag nach Art eines Ueberzuges die Funktion einer Schutzschicht auszufüllen und damit das weitere Herandiffundieren von Sauerstoff, die Grundbedingung für das Fortschreiten der Korrosion, zu verhindern. Im Vergleich bestätigen die am Ende der Versuche gemachten Oberflächenmessungen diese Auffassung, so sind in dem Falle, da Schlierenbildung auftrat, Rückgänge der wirksamen Oberfläche bis zu 16% zu verzeichnen, während in den anderen Fällen die Oberflächenmessung kaum eine Verkleinerung zeitigte. Das beste Argument für die Richtigkeit obiger Annahme ist folgender Versuch: Es wurde in einer Versuchsreihe, die die Bedingungen zur schnellen Schlierenbildung enthielt, nach einiger Zeit der Belag auf dem Blech abgeschüttelt, und folgerichtig stellte sich der Korrosionswert fast auf den Anfangsstatus ein und die Oberflächenmessung zeigte nur einen Rückgang um einen kleinen Betrag an. Dann wurden die Flaschen sich wieder selbst überlassen, bis zur Bildung einer neuen Schicht. Die erneuten Messungen in dieser Phase zeigten den üblichen Rückgang, sowohl in Bezug auf Korrosionswert als in Hinsicht der wirksamen Oberfläche. Obwohl der entstandene Niederschlag auch nach Abschütteln nicht aus dem Medium entfernt wurde, und unter Zugrundelegen selbst des löslichsten Pb-Salzes Sättigung vorhanden war, trotzdem wiederholten sich die Beobachtungen. Infolgedessen kann nur die Bildung einer Schicht nicht die Sättigungsverhältnisse des Wassers als verantwortlicher Faktor den niedrigen Korrosionswert bestimmt haben. Da die Niederschläge ohne Schwierigkeit abschüttelbar waren, hat eine derartige „Schutzschicht" keine praktische Bedeutung. Obiger Fall gibt nur einen Hinweis, daß die Bedingungen für eine Schutzschichtbildung maßgebend sind für die Fähigkeit dauernd korrosionshindernd

zu wirken. Gelegentlich der kalkhaltigen Wässer wird besonders auf die Schutzschichtbildung eingegangen werden, gleichzeitig werden dann auch, da dort unter den Gesichtspunkten der Kalkaggressivität, des Kalkgleichgewichtes und der Kalkübersättigung eines Wassers eine klarere Charakteristik der Funktion der Kohlensäure möglich ist, die Bedingungen der Schlierenbildung und ihrer Konsequenzen, auch unter Zurückgreifen auf $NaHCO_3$—CO_2-Puffer erörtert werden.

Wie bei den alkalischen Versuchsreihen, so ist auch in den sauren Stufen eine Abhängigkeit von der p_H erkennbar. Beide Gruppen in Parallele gestellt, ergeben folgende Feststellungen: Die Korrosionsmessung liefert in den Fällen der sauren Stufen, da keine Schlierenbildung möglich ist, bei gleichem Sauerstoffgehalt höhere Werte und schnelleres Ansteigen, als bei den alkalischen. Eine „Schutzschicht" wie im sauren Gebiet ist im alkalischen nicht erhältlich; im übrigen sind die festgestellten Zusammenhänge zwischen p_H und Mittelgeschwindigkeit, Sauerstoffkonzentration und Sofortwert usw. in beiden Gruppen deutlich erkennbar.

$Ca(HCO_3)_2$-CO_2-Puffer.

Die Ergebnisse der früheren Versuchsreihen zeigten immer eindeutiger, daß auf die Bildung einer Schutzschicht das Hauptaugenmerk zu richten ist, da es keine Wasserzusammensetzung gemäß dem natürlichen Vorkommen gibt, die einen Korrosionsangriff gänzlich ausschaltet. Es bleibt also zu untersuchen, welches Wasser die günstigsten Bildungsbedingungen für eine Schutzdecke besitzt. Von der gebildeten Schutzschicht ist zu verlangen, daß sie sich schnell zu bilden und im Falle des Schadhaftwerdens ebenso schnell zu regenerieren vermag; weiterhin nicht nur einen leichten Belag, sondern eine fest haftende Kruste darstellt, die allen Druckveränderungen im Rohrsystem Widerstand leistet und nicht zuletzt muß sie so beschaffen sein, daß auch Schwankungen in der Wasserzusammensetzung ohne Nachwirkung bleiben. Die Untersuchungen, ob ein Wasser obigen Ansprüchen genügt, wurden nicht mehr unter dem Gesichtspunkt der Sauerstoff- bzw. p_H-Abhängigkeit angestellt, sondern hauptsächlich unter Beobachtung der Kohlensäureverhältnisse eines Wassers, indem die Eigenschaften, ob kalkaggressiv, Kalkgleichgewicht oder kalkübersättigtes Wasser, in den Vordergrund der Beobachtung gerückt wurden. Die erforderlichen Lösungen wurden nach folgender Methode hergestellt: In ein 10 l Gefäß mit Tubus wurde gewaschener Marmor bis zum halben Volumen gefüllt, auf dieses Filter wurde mit CO_2 gesättigtes Wasser gegeben, nach kurzer Zeit (15 Min.) resultierte ein Wasser mit sehr hoher gebundener und freier Kohlensäure, und zwar meistens ein aggressives Wasser. Zunächst wurde durch Titration der genaue Gehalt an freier und gebundener Kohlensäure be-

stimmt. Dieses Vorratswasser wurde nun nach Bedarf durch Verdünnen, Regnen usw., natürlich unter dauernder titrimetrischer Kontrolle, in die gewünschte Zusammensetzung gebracht. Dieses Verfahren hatte im Gegensatz zu früheren Handhabungen den Vorteil der Schnelligkeit und gewährleistete außerdem durchaus klare Lösungen. Auch während der Zeit der elektrometrischen Messungen wurden in blinden Versuchen die Kohlensäuregehalte kontrolliert, und teilweise nach Beendigung der Versuche sogar in den Reaktionsgefäßen selbst, um einen etwaigen Kohlensäureverlust durch Diffusion erfassen zu können. Bei den den nachstehenden theoretischen Erwägungen zugrunde gelegten Versuchsreihen treffen folgende Voraussetzungen zu: Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur, konstanter Kohlensäuregehalt während der Versuchsdauer, d. h. keine Verluste durch Diffusion.

Neben der Beurteilung der Wässer unter dem Gesichtspunkte der CO_2-Verhältnisse werden zur Begutachtung die Oberflächenmessungen in erhöhtem Maße herangezogen werden. Die Erfahrungstatsache, daß vorzüglich Ca-Ionen enthaltende Wässer geeignet sind, die Korrosion zu verhüten, scheint auch für Pb zuzutreffen. Denn aus den bisherigen Versuchen ist zu erkennen, daß zwar auch bei Natriumbikarbonatwässern gelegentlich Belage auftreten, die aber auf Grund ihrer geringen Haft festigkeit usw. ohne Schutzwirkung sind und eine dauernde Sicherheit nicht bieten. Unter Zugrundelegen des Kalkkohlensäuregleichgewichts lassen sich nachfolgende Versuchsergebnisse in drei Gruppen einteilen.

1. Aggressiver Wässer,
2. Gleichgewichtswässer,
3. Uebersättigte Wässer.

Als Wertmaß wird die mittlere Korrosionsgeschwindigkeit, errechnet aus den Ablesungen zu gleichen Abständen in den Zeiten O — Versuchsende in Amp./cm² bzw. ihre Umrechnungswerte in mg/Pb/cm² zugrunde gelegt. Weiterhin erstrecken sich die Versuche nicht nur auf die Beobachtungen der Korrosionsgeschwindigkeit, sondern auch auf das Verhalten im Wechsel. Die Wechselversuche wurden auf folgende Art bewerkstelligt: Das in ein Wasser von bestimmter Zusammensetzung gebrachte Pb-Blech wurde nach Ablauf einiger Zeit sofort in ein frisches Wasser der gleichen Zusammensetzung gebracht, und dieser Vorgang wurde zweckentsprechend beliebig oft wiederholt. Dabei wurde die Korrosion wie üblich beobachtet. Das Verhalten im Wechsel gab dann Aufschluß, ob ein beobachteter Korrosionsrückgang auf der Sättigung des betreffenden Mediums mit Pb-Ionen oder auf der Bildung einer Schutzschicht beruhte.

Neben dem Wechsel in Wässern gleicher Zusammensetzung, wurde auch mit Wässern anders gearteter Konzentration abgewechselt.

Beide Arten von Wechselversuchen kommen den praktischen Verhältnissen insofern ziemlich nahe, da im ersten Fall die im Rohrsystem dauernde Erneuerung des Wassers nachgeahmt wird und im zweiten Fall der Wechselvorgang der Möglichkeit des Schwankens der Wasserzusammensetzung gerecht wird.

Kalkaggressive Wässer.

Wie schon vorher betont, werden die Versuchsreihen unter Zugrundelegen der Kohlensäurekonzentration daraufhin untersucht, inwieweit sie in der Lage sind, eine Schutzschicht, die allen Anforderungen genügt, zu bilden.

Die Hoffnung einer dauerhaften Schutzschichtwirkung ist dann am größten, wenn die Möglichkeit des Verkittens schon vorhandener Belage gegeben ist. In den $NaHCO_3$-Wässern sind schon Schutzbelage erkannt worden, deren Auswirkungen im Sinne einer dauernden Korrosionsverhinderung äußerst gering waren. Wie die Resultate gelegentlich von Korrosionsversuchen mit Eisen erkennen lassen, sind die Ca-Ionen enthaltenden Wässer vorzugsweise geeignet, unter Mitwirkung von Kalziumkarbonat und entstandener Korrosionsprodukte die Metallfläche elektromotorisch unwirksam zu machen. Da in den aggressiven Wässern eine Ausscheidungsmöglichkeit von Kalk höchstens in sehr schwach aggressiven Medien, und da erst in sekundärer Reaktion, möglich ist, scheint die Wahrscheinlichkeit, bei Gegenwart der Ca-Ionen einen Korrosionsrückgang in erträgliche Grenzen zu erreichen, äußerst gering.

Abhängigkeit der mittleren Korrosionsgeschwindigkeit nach 24 bzw. 48 Std. von der freien bzw. gebundenen Kohlensäure in kalkaggressiven Wässern.

Geb. CO_2	Freie CO_2	Mittlere Geschwindigkeit	
mg i/l	mg i/l	24 Std.	48 Std.
17,8	327	12,7	9,3
17,8	419	13,2	10,1
29,7	19	11,4	8,3
27,3	155,5	16,5	15,2
66,2	48,4	10,1	—
72,6	106	12,7	10,1

Wie aus obigen Daten ersichtlich, steigt in kalkaggressiven Wässern bei gleicher gebundener Kohlensäure mit der Kalkaggressivität die mittlere Korrosionsgeschwindigkeit an. Sie liegt bei 24 Stunden höher als bei 48.

In den kalkaggressiven Wässern wurde insofern ein Unterschied erkannt, als teilweise Schlierenbildung, teilweise keine Korrosions-

äußerung in Form von Niederschlag wahrnehmbar war. Anschließend seien einige Beispiele mit den zugehörigen Daten angeführt.

Kalkaggressive Wässer, die sofort Schlieren bilden, Angabe der mittleren Geschwindigkeit nach 24 bzw. 48 Std. Amp./cm² . 10^{-6}.

Geb. CO_2 mg i/l	Freie CO_2 mg i/l	p_H	Mittlere Geschwindigkeit 24 Std.	48 Std.
65,7	7	—	2,8	—
39,3	81	6,21	10,1	7,4
96,5	221	6,16	12,7	9,3
17,8	327	5,25	12,7	9,3
17,8	419	5,15	13,2	10,1

Kalkaggressive Wässer ohne äußere Korrosion in Form von Schlieren, Angabe der mittleren Geschwindigkeit nach 24 bzw. 48 Std. Amp./cm² . 10^{-6}.

Geb. CO_2 mg i/l	Freie CO_2 mg i/l	p_H	Mittlere Geschwindigkeit 24 Std.	48 Std.
29,7	19	6,72	11,4	8,3
132	92,4	6,55	11,4	—
66,2	48,4	6,66	10,1	—
14	45	6,02	11,4	9,2
72,6	106	6,36	12,7	10,1
168	252	6,7	17,8	12,7
27,2	153	5,65	16,5	15,2

Der Unterschied in der Korrosionsäußerung in den obigen zwei Arten ist, wie vorauszusehen war, der, daß in den Fällen der Schlierenbildung infolge des entstandenen Belages ein niedriger Korrosionswert resultiert.

Weiterhin ist in den kalkaggressiven Wässern gemeinhin erkennbar, daß mit der Zunahme der Kalkaggressivität auch innerhalb derselben p_H-Stufe die Korrosionsdurchschnittsgeschwindigkeit ansteigt.

In den schwach aggressiven Wässern bis z. B. 0,5 mg aggressive CO_2/l entspricht der Umrechnung nach der Mengenüberschußkohlensäure eine Menge von ca. 0,4 mg Pb in dem Reaktionsgefäß von 250 ccm Inhalt. Diese Pb-Menge wurde tatsächlich nach ca. 30 Std. erreicht, sodaß eine Einstellung nach dem Gleichgewicht hin erfolgt sein muß, — das Korrosionsprodukt braust mit HCl auf — ob die Verschiebung des Verhältnisses freier : gebundener Kohlensäure bis zur Uebersättigung stattfand, konnte nicht ermittelt werden. Die Annahme, daß ein Verkitten durch ausgefallenen Kalk stattgefunden hat, ist sehr wahrscheinlich, da ein eklatanter Stromabfall stattfand, der sich auch in den Wechselversuchen hielt. Stark aggressive Wässer zeigen, wenn der

Korrosionsvorgang von Schlierenbildung begleitet ist, auch wenn der Vorgang im Hauptversuch zum Stillstand kam, im Wechsel erneut diese Erscheinung. Da die entstandenen Schlieren nur teilweise als Belag sich niederschlugen und dann wieder leicht abschüttelbar waren, sodaß der augenblickliche niedere Korrosionswert sofort wieder anstieg, erübrigte es sich in Hoffnung auf einen totalen Rückgang der Korrosion, weitere Wechselversuche zu machen. Zwar liegen die Durchschnittsgeschwindigkeiten im Wechsel niedriger, aber die Höhe des Korrosionsdurchschnittswertes läßt ein derartiges Wasser unbrauchbar erscheinen. Auch andere aggressive Wässer ergeben das gleiche Bild. Zwar wird der Mittelwert gedrückt, aber die Depression beruht nicht auf der Bildung einer dauerhaften Schutzschicht, sondern wieder sowohl auf der Abscheidung des flockigen Belages als andererseits auf dem schnellen Sättigungsvermögen.

Die Oberflächenmessungen ergaben bei den stark aggressiven Wässern im allgemeinen noch eine Wirksamkeit von 15%, die in den Wechselversuchen keine weitere Verringerung erfuhr, scheinbar ein Widerspruch; da doch im Wechsel der Korrosionswert von den restlichen 15% wirksamer Oberfläche bestritten werden müßte und demgemäß nach dem Wechseln bedeutend niedriger liegen müßte, was nicht der Fall ist. Die Annahme einer Regeneration der Oberfläche durch Auflösen der Schicht, wodurch freie Pb-Stellen wieder wirksam werden können, ist eine genügende Erklärung.

In den übrigen Fällen der kalkaggressiven Wässer, also da, wo keine äußere Korrosion wahrnehmbar war, ist nur noch zu bemerken, daß die Durchschnittswerte höher liegen als in den voraus zitierten Versuchen. Lediglich zum Beweis auch ihrer Unbrauchbarkeit sei festgestellt, daß in einem Falle im letzten Wechsel selbst nach einer Reaktionsdauer von 355 Stunden noch eine wirksame Oberfläche von 15% meßbar war.

Wässer im Kalkkohlensäuregleichgewicht.

Wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, nimmt in Gleichgewichtswässern die Durchschnittsgeschwindigkeit mit zunehmender gebundener Kohlensäure ab.

Während die Durchschnittswerte der ersten 24 Std. diese Abhängigkeit undeutlicher zeigen, ordnen sich die Korrosionswerte nach längerer Reaktionsdauer in diesem Sinne. In keinem Falle wurde Schlierenbildung wahrgenommen. Das mikroskopische Bilde ließ die Anwesenheit von Kalk auf dem Metall neben Bleisalzen erkennen. Im Wechsel weisen die gemessenen Sofortwerte einen starken Rückgang auf. Ein Wiederansteigen der Sofortwerte gelegentlich eines Wechsels ist im

Gegensatz zu den aggressiven Wässern nicht zu bemerken, vielmehr zeigen die durch Errechnen ermittelten Werte in mg Pb/cm², daß diese Art von Wässern der schnellen und dauernden Korrosionsverhinderung von den bis jetzt besprochenen am ersten fähig sind. Ein absoluter Rückgang bis zum Korrosionswert Null konnte auch in diesem Falle nicht erreicht werden.

Abhängigkeit der mittleren Korrosionsgeschwindigkeit nach 24 bzw. 48 Std. von der freien bzw. gebundenen CO_2 in Gleichgewichtswässern. Angaben in Amp./cm² . 10^{-6}.

Geb. CO_2	Freie CO_2	Mittlere Geschwindigkeit	
mg i/l		24 Std.	48 Std.
27,6	1	14	11,8
65,7	6,5	15,1	—
92,1	19,5	10,1	—
139	75	12,7	10,2
160	112,5	10,1	6,8

Die Brauchbarkeit solcher Wässer auch in Fällen des Schwankens der Wasserzusammensetzung wird durch die Daten der Versuche im Anhang belegt. Das einmal der Einwirkung eines Gleichgewichtswassers ausgesetzte Bleiblech zeigt sowohl in stark als auch schwach aggressiven Wässern eine anhaltende Unfähigkeit zur starken Korrosion, lediglich in sehr stark aggressiven Wässern ist eine wenig ansteigende Korrosion wahrnehmbar, die aber nicht im entferntesten an die Höhe des ersten Wertes im Ursprungsversuch, noch an die sonst in aggressiven Wechselversuchen gezeitigten Ergebnisse heranreicht. Auch ein Wechsel in ein übersättigtes Wasser zeigt starke Korrosionsdepression. In den Gleichgewichtswässern wird durch Verbrauch eines Teiles der freien Kohlensäure von Seiten des Bleies das Verhältnis freier : gebundener CO_2 dahingehend verschoben, daß eine übersättigte Lösung entsteht. Da infolge des Vorhandenseins von Korrosionsprodukten die nunmehr übersättigte Lösung als geimpft anzusehen ist und sie somit nicht mehr beständig sein kann, fällt Kalk aus, der sich mit dem auf dem Blech vorhandenen Beschlag zu einer festen Schicht verkittet. Die Voraussetzungen für einen genügenden Widerstand gegen weitere Korrosion sind somit gegeben. Alle diese Erscheinungen sind bei den aggressiven Wässern nicht eingetreten, womit erneut die im Wechsel erkannte Erhöhung der Korrosion durch Regeneration der Oberfläche zu erklären ist. Der mikroskopische Befund und die Mikroanalyse ließen einwandfrei die Anwesenheit von Kalkkristallen auf dem Prüfstück erkennen.

Kalkübersättigte Wässer.

Abhängigkeit der mittleren Korrosionsgeschwindigkeit nach 24 bzw. 48 Std. von der freien bzw. gebundenen CO_2 in kalkübersättigten Wässern. Angabe in Amp/cm² . 10^{-6}.

Freie CO_2	Geb. CO_2	Mittlere Geschwindigkeit	
mg i/l		24 Std.	48 Std.
131,6	184,8	12,7	10,1
48	198	10,3	7,3
101	165	11,4	7,9
185	264	14	12,7

Wie die fixierten Messungsergebnisse erkennen lassen, erniedrigt sich im Falle der übersättigten Wässer bei gleicher gebundener Kohlensäure mit der Abnahme der freien CO_2 die Mittelgeschwindigkeit. Ein Ergebnis, das aus dem Verhalten der Gleichgewichtswässer schon zu erwarten war; denn sie zeigten schon die Tendenz mit abnehmender freier CO_2 geringe Korrosion zu äußern, d. h. die Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne der Uebersättigung bedeutet Korrosionsrückgang.

Im Wechselversuch zeigen auch die übersättigten Wässer eine Korrosionsdepression, die ebenfalls bedeutender als bei dem System mit aggressiver Kohlensäure ist und noch unter der der Gleichgewichtswässer liegt, sodaß bei einer Einordnung die aggressiven Wässer am stärksten korrodieren, die Gleichgewichtswässer eine Mittelstellung einnehmen und schließlich die übersättigten am günstigsten sich im Sinne der Korrosionsverhinderung auswirken.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß sowohl die Wasserzusammensetzung, die dem Kalkkohlensäuregleichgewicht entspricht als auch im übersättigten Zustand, die optimalen Bedingungen für eine dauernde und schnelle Schutzschichtbildung und eine starke Korrosionsdepression in sich schließen, und daß weiterhin alle Wässer, die in sekundärer Reaktion diesen Verhältnissen nahekommen, diese Eigenschaften teilen. Die Oberflächenmessung im Falle der übersättigten Wässer zeigt ebenfalls, daß eine Verwendung in der Praxis ohne Bedenken ist. Zwar tritt die Schutzschichtbildung im Vergleich zu Gleichgewichtswässern verzögert ein, ist aber dann in ihrer Auswirkung vom selben Charakter. Wie die Versuchsreihen mit Ca-Ionen enthaltenden Wässer gezeigt haben, kann eine Zurückdrängung der Korrosionsgeschwindigkeit nur dann für dauernd erreicht werden, wenn die Bedingungen für die Bildung einer festhaftenden Schutzschicht gegeben sind.

Dieses Ergebnis wird unterstrichen, wenn man die Versuchszahlen der $NaHCO_3$ und der $Ca(HCO_3)_2$haltigen Wässer in Parallele stellt. Zwischen beiden Kategorien besteht kein wesentlicher Unterschied in Bezug auf Sofortwerte, auch die mittlere Geschwindigkeit der Korrosion weist bei gleichem Sauerstoffgehalt keine eklatanten Differenzen auf. Eine Unterscheidung beginnt erst beim Verhalten in den Wechselversuchen und in dem durch die Oberflächenmessungen gezeitigten Ergebnis; beides Beweismethoden für die An- oder Abwesenheit von Schutzschichten. Während die erste Gruppe im Wechsel stets wieder ein Ansteigen der Sofortwerte fast bis zur Höhe der im Ursprungsversuch gemessenen zeigt, ein Beweis für die Regeneration der Oberfläche, ebbt es bei der zweiten Gruppe je nach den Kohlensäureverhältnissen ab. Weiterhin zeigen Vergleiche hinsichtlich der wirksamen Oberfläche, daß lediglich Ca-haltige Wässer geeignet sind, korrosionsverhindernd zu wirken.

Parallelen in den alkalischen Stufen lassen diesen Unterschied noch krasser hervortreten. Während bei den natriumalkalischen Wässern eine Vergrößerung der Oberfläche bis zu 60% stattfindet, ist bei den kalkalkalischen ein Oberflächenrückgang zu verzeichnen, und nicht zuletzt wird bei dem kalkalkalischen Wasser schon nach kurzer Zeit ein im Verhältnis zu dem bei den natriumalkalischen Wässern gefundenen Wert bedeutend erniedrigter Korrosionswert erreicht. Daß weiterhin die Anwesenheit von Ca-Ionen für die Korrosionsverhinderung entscheidend ist, zeigt der Vergleich mit den Korrosionswerten in einem Wasser mit Magnesium-Ionen ähnlicher Alkalität:

Vergleich von $Ca(OH)_2$haltigem Wasser mit $Mg(OH)_2$haltigem Wasser in Bezug auf den Korrosionsverlauf bei Sauerstoffsättigung und Zimmertemperatur. In beiden Fällen wurden 0,5 ccm n/10 HCl auf 250 ccm Lösung verbraucht. Angaben in Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	Oberfläche nach 24 Std.
sofort	22,9	20,4	$Mg(OH)_2$: 87%
24 Std.	17,8	2,5	$Ca(OH)_2$: 45%

Um den Einfluß von der Bewegungsgeschwindigkeit auf die Bildung der Schutzschicht zu ergründen, wurden einzelne Flaschen während des Versuchs kräftig durchgeschüttelt, es wurde teilweise eine geringe Verzögerung in der Schutzschichtbildung erkannt, indem sich die Korrosionsdepression erst nach längerer Zeit bemerkbar machte, jedoch, wenn die Schutzschicht eingetreten war, verhielt sie sich analog den Erfahrungen in stehenden Wässern.

Einfluß von Fremd-Ionen.

Untersuchung des Einflusses von Chlorid-Nitrat-Sulfat-Ionen auf die Korrosionsgeschwindigkeit in stehenden Wässern.

Den Versuchsreihen wurden folgende Bedingungen zugrunde gelegt:

1. p_H : 8,3
2. Konzentration $NaHCO_3$: 0,2; 0,02 0,002 mol.
3. Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur.

Die mittlere Geschwindigkeit der Korrosion in einem analogen Versuchswasser ohne Zusatz von Fremdsalzen wurde mit 15,2 Amp./cm² . 10^{-6} ermittelt. Der Zusatz von Chlorid-Ion in der Konzentration 3,5 mg Cl' zeitigte den Durchschnittswert von 18,8 Amp./cm² . 10^{-6}, was einer Zunahme von 24% gleichkommt, d. h. im ersten Falle werden pro 24 Std. 1,5 mg Pb, im zweiten 1,9 mg Pb/24 Std. korrodiert. Bei Zusatz von 35 mg Cl' erhöht sich der Wert auf 21,3 Amp./cm² . 10^{-6}, gleich einer Zunahme von 40%.

Ein Zusatz von 6,2 mg Nitrat-Ion bedeutet eine Erhöhung des Durchschnittswertes um 34% (20,3 Amp./cm² . 10^{-6}), der bei Verstärkung der Konzentration auf 62 mg/NO_3' auf 22,9 Amp./cm² . 10^{-6} gleich einer Zunahme von 51% ansteigt.

Der Einfluß einer Menge von 4,8 mg/SO_4'' äußert sich ebenfalls in einer Korrosionserhöhung im Vergleich zum Standardmittelwert von 18% (17,8 Amp./cm² . 10^{-6}), der sich bei einer Steigerung der SO_4-Ionen-Konzentration auf 48 mg einstellt auf den erhöhten Wert von 20,3 Amp./cm² . 10^{-6}, mithin eine Vergrößerung von 33% bedeutet.

Derselbe Einfluß wird in Versuchen bei verschiedener p_H wiedererkannt.

Die Frage, ob sich die Wirkungen der Cl'-NO_3'-SO_4''-Ionen, wenn sie nebeneinander existieren, addieren oder gegenseitig aufheben, konnte nicht beantwortet werden. Nur ist zu erkennen, daß im Vergleich zum Normalwert eine nur geringe Erhöhung der Mittelgeschwindigkeit wahrnehmbar war.

Das Faszit dieser Versuche ist somit, daß in jedem Falle eine Korrosionsverstärkung festzustellen ist, die bei Anwesenheit von Cl' am niedrigsten, sich bei Gegenwart von SO_4'' steigert, um bei Zusatz von NO_3' schließlich den höchsten Punkt zu erreichen.

Die Oberflächenmessungen bestätigen obigen Befund. In allen bisher abgehandelten Versuchszusammenstellungen ist ein gemeinsames Merkmal erkennbar. In keinem Falle ist keine Korrosion wahrzunehmen, noch weniger ist irgend eine Wasserzusammensetzung im Rahmen des abgehandelten befähigt, den Korrosionswert auf den Nullpunkt zu drücken. Diese Erkenntnis war Veranlassung, zu versuchen, trotz der

Ergebnisse, die aus den Versuchsreihen bei Zusatz von Fremdionen sich herausstellten, in Ca-Wässern, sei es durch Zusatz anders gearteter Ionen in die Versuchsmedien oder durch eine spezifische Vorbehandlung des Prüfstücks, zu erreichen, daß sowohl ein stark korrosionsfähiges Wasser ein Rückgang bis zu erträglichen Grenzen, bzw. ein schwach korrodierendes Medium ein Herabsinken auf den Nullpunkt zeigt. In diesen Versuchsgruppen wurde besonderer Wert auf das Verhalten im Wechsel gelegt. Es wurde einerseits zu dem Versuchswasser Na_2SO_4- bzw. $CaSO_4$-Lösung zugesetzt, andererseits wurden die Prüfstücke im Na_2SO_4- bzw. $CaSO_4$- bzw. H_2SO_4 verd.-Bad vorbehandelt.

Einfluß des Zusatzes von 20 ccm 0,1 mol. Na_2SO_4-Lösung auf die Korrosionsgeschwindigkeit in kalkhaltigen Wässern unter Beobachtung des Wechsels. Angaben in Amp./cm² . 10^{-6}/24 Std. bezogen auf die Mittelgeschwindigkeit.

Nr.	1. Vers.	1. Wechsel	Oberfläche		nach Zusatz Wert	nach Zusatz Oberfläche
	10,2	10,2	26%		0,2	1%
	12,7	6,5	18	(355 Std.)	3,5	9,2
	11,4	7,6	25		0,4	2,2
	11,4	5,1	26		4,8	11
	12,7	9,9	15		2,8	7
	13,2	5,7	15		2,6	6
	11,4	6,4	—		1,5	3,2
	10,3	10,3	—		0,6	0
	10,1	10,1	25	(6 Tg.)	6,2	14

Wässer, deren Metallstück im Bad vorbehandelt wurde.
Angaben der Mittelgeschwindigkeit nach 24 Std./Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	1. Wechsel	Oberfläche	Wert nach Behandlung	
	12,7		15 (312 Std.)	4,3	Na_2SO_4
	10,1		25	6,4	„
	12,7		—	0,4	H_2SO_4

Gleichgültig, ob ein $NaHCO_3$- oder ein $Ca(HCO_3)_2$-Wasser vorlag und ob letzteres in aggressiver, übersättigter oder Gleichgewichtsform benutzt wurde, jedesmal ist ein erstaunlicher Abfall des Korrosionswertes wahrzunehmen, die Oberflächenmessungen zeigen Werte, die einer fast vollständigen Unwirksamkeit des Prüfstückes entspricht. Am günstigsten liegen die Ergebnisse bei Zusatz von Na_2SO_4 im Gegensatz zu Wirkungen, die ein mit Na_2SO_4-Lösung vorbehandeltes Metall ergaben, unterboten werden die Mittelwerte noch in den Fällen, da mit Bleiblechen gearbeitet wurde, die vorher in ein Bad von stark verdünnter H_2SO_4 getaucht waren. Die so erhaltenen Metallbleche wurden nun im

Wechsel Wässern der verschiedensten Zusammensetzung ausgesetzt, und immer und jedesmal bleiben die Werte in Grenzen, die bisher niemals im Wechsel gewahrt wurden. Wie gelegentlich der Natriumbikarbonatwässer festgestellt wurde, war bei Gegenwart von 4,8 bis 48 mg/SO_4''/l eine Erhöhung der Korrosion wahrnehmbar. Es ist also eine stärkere Konzentration von SO_4Ionen notwendig, um eine schützende $PbSO_4$-Schicht zu erreichen, die dann in ihrer Wirkung, die durch ihre Anwesenheit von Ca mögliche Abdeckung des Metalls im Sinne der chemischen Unwirksamkeit noch verstärkt.

Zusammenstellung der wichtigsten Versuchsergebnisse.

1.) Zur Korrosionseinleitung muß Sauerstoff zugegen sein.

2.) Der Sauerstoffgehalt beeinflußt die Korrosionsanfangsgeschwindigkeit in dem Sinne, daß mit steigendem Sauerstoffgehalt ein Ansteigen des Anfangskorrosionswertes stattfindet.

3.) Bei hohem Sauerstoffgehalt findet Passivierung statt.

4.) Diese Feststellungen treffen sowohl für Wässer in stehendem als auch bewegtem Zustande zu, sodaß also durch den Bewegungszustand als solchen bei gleichem Sauerstoffgehalt kein Unterschied hervorgerufen wird.

5.) Konzentrationsunterschiede des $NaHCO_3$ sind in bewegten und stehenden Wässern ohne Einfluß, wieder unter Voraussetzung des gleichen O_2-Gehaltes.

6.) Es besteht eine Abhängigkeit zwischen p_H und Korrosionswert in größerem Zeitraum. Bei einem Minimum zwischen Stufe p_H 7,2 bis 8, steigt der Korrosionswert/24 Std. pro Oberflächeneinheit mit zunehmender Alkalität bzw. mit zunehmendem sauren Charakter an.

7.) In den $NaHCO_3$-Wässern ist eine Bildung einer dauerhaften und wirksamen Schutzschicht nicht festzustellen.

8.) Für Schutzschichtbildung ist die Anwesenheit von Ca-Ionen Voraussetzung.

9.) In kalkaggressiven Medien steigt bei gleicher gebundener CO_2 mit Zunahme der Ueberschußkohlensäure die mittlere Korrosionsgeschwindigkeit an.

10.) Schwach aggressive Wässer sind in sekundärer Reaktion in der Lage, korrosionsverhindernd zu wirken.

11.) In Gleichgewichtswässern hängt die Korrosionsgeschwindigkeit in dem Sinne von der gebundenen CO_2 ab, daß mit Zunahme ihrer Konzentration ein Rückgang der Korrosionsfähigkeit verknüpft ist, ein Vorgang, der sich in seiner Auswirkung auch im Wechsel treu bleibt.

12.) In der Gruppe der übersättigten Wässer fällt mit Abnahme der freien CO_2 die Korrosionsfähigkeit, sodaß also mit der Uebersättigung die günstigen Momente für den Korrosionsrückgang Hand in Hand gehen.

13.) Der Einfluß der Fremd-Ionen wie Cl'-NO_3'-SO_4'' macht sich in den beobachteten Fällen dahingehend geltend, daß in jedem Falle eine Angriffserhöhung erfolgt, die von Cl' über SO_4'' nach NO_3' hin ansteigt.

14.) Die Erhöhung der SO_4''-Ionenkonzentration gibt jedoch ein Mittel an die Hand, das unabhängig von der sonstigen Beschaffenheit des Wassers in jedem Falle eine starke Korrosionsdepression gestattet.

Anhang.

Versuchstabellen.

Vorversuche.

Tabelle 1.

Stehendes Wasser, Zimmertemperatur, Angaben mg Pb/l.

Nr.	a	b	c	d	e	f	g
O_2 mg/l	0,06	8,2	8,4	0,2	6,2	8,1	8,1
CO_2 mg/l	550	2,5	—	0,5	—	—	—
Art d. H_2O	dest.	dest.	dest.	dest.	dest.	NaOH n/1000	NaOH n/500
Pb mg/24 Std. gelöst	0,9	26,7	4,1	0,5	—	0,2	0,7
„ „ /21 Tge. gelöst	5	86,5	5,7	1,2	—	0,6	0,6

Korrosionsbild:

a) Dunkelwerden des Bleches, keine Schlieren, kein Niederschlag, kein Karbonat.

b) Sofort Trübung, Schlieren, sichtbare Mengen Niederschlag, jedoch nicht auf Blech.

c) Keine Schlieren, geringer Niederschlag, keine CO_2-Entwicklung beim Ansäuern.

d) Dunkelwerden, keine Schlieren, kein Niederschlag, nichts in Lösung.

e) Geringer Niederschlag (6 mg), Dunkelwerden.

f) Dunkelwerden, teilweise leichte Schicht, keine Schlieren, geringer Niederschlag (7 mg).

g) Teilweise leichte Schicht, geringer Niederschlag am Ende des Versuchs.

Tabelle 2.

Stehendes Wasser, Zimmertemperatur, Angaben mg/l.
$NaHCO_3$-Na_2CO_3-Puffer, Konzentration $NaHCO_3$: 0,2 mol.

Nr.	p_H	O_2 mg/l	Pb mg/l gelöst 24 Std.	Pb mg/l gelöst 21 Tage	Korrosionsbild
1	8,3 — 8,4	7,6	0,3	1,5	In allen Fällen Zunahme des Gewichts des Pb-Metalls. Gewicht des Niederschlags am Ende des Versuchs überall 2,7 mg. Dunkelwerden der Prüfstücke, leichter Niederschlag, keine Schlieren.
2	8,56	8,2	0,4	1,7	
3	8,68	7,9	0,6	4,0	
4	8,78	7,2	0,8	2,7	
5	8,92	8,2	0,7	6,2	
6	9,16	7,6	1,2	6,2	
7	9,26	8,0	1,6	8,8	

Tabelle 3.

Stehendes Wasser, Zimmertemperatur, Angaben mg/l.
$NaHCO_3$-CO_2-Puffer.

Nr.	p_H	freie CO_2	geb. CO_2 mg/l	O_2 mg/l	Pb mg/l gelöst 24 Std.	Pb mg/l gelöst 21 Tge.	Korrosionsbild
1	6,52	10	10	7,4	0,2	1,4	Bei 1) Kristallbildung am Metall und beim Ansäuern CO_2-Entwicklung. Bei 1), 2) u. 3) geringer Niederschlag (1,8 mg). Bei 4) kein Niederschlag, nur Dunkelwerden des Bleches. In allen Fällen keine Schlierenbildung.
2	6,5	60	60	7,5	0,2	1,4	
3	6,1	52	20	7,7	0,5	1,9	
4	5,32	200	10	7,5	0,7	8,7	

Tabelle 4.

Bewegtes Wasser, Zimmertemperatur. Sauerstoff 20,6 mg, p_H 8,3, Konzentration $NaHCO_3$: 0,002 mol. Beweis der Gleichwertigkeit der Messungen in Parallelversuchen. Angaben Amp./cm².

Zeit	1. Versuch	2. Versuch
sofort	45,9	48,4
24 Std.	28	30,6
48 „	25,5	25,5
113 „	22,9	22,9
137 „	22,9	22,9

Tabelle 5.

Stehendes Wasser, Zimmertemperatur, Sauerstoff 9,5 mg, p_H 8,3. Konzentration $NaHCO_3$: 0,2 mol. Beweis der Gleichwertigkeit der Messungen in Parallelversuchen. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	1. Versuch	2. Versuch
sofort	33,1	32
1,5 Std.	22,9	23,3
19 „	10,2	11,0

Tabelle 6.

Vergleich der durch Messung und Berechnung erhaltenen Werte in Parallele zu den kolorimetrierten Ergebnissen in stehenden wie in bewegten Wässern.

Durchschnitt Amp./cm² . 10^{-6}		Beobachtungs-dauer		Pb errechn. mg/2 cm²	Pb kolori-metriert	Pt Ober-fläche
20,1	bewegt	92,5	Std.	15,3	15,5	2 cm²
17,8	„	139	„	20,9	17,7	„
21,4	„	95	„	16,7	14,9	„
0,3	„	66	„	0,1	0	„
14,4	stehend	24	„	2,9	3,3	„
15,3	„	166	„	20,7	19	„

Tabelle 7.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehendes Wasser, Zimmertemperatur, p_H 8,3, Konzentration $NaHCO_3$: 0,2 mol. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch	
O_2 mg i/l	7,1	9,5	
Pb errechnet	2,9	3,6	
Pb kolorimetr.	3,3	—	
Zeit			**Korrosionsbild**
Sofort	22,9	33,1	Dunkelwerden des Blechs, keine Schlieren, kein Niederschlag.
1,5 Std.	—	22,9	
5,5 „	12,7	—	
19 „	—	10,9	
23 „	7,6	—	

Tabelle 8.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, p_H 8,3, Konzentration $NaHCO_3$: 0,2 mol. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Korrosionsbild
O_2 mg i/l	0,5	6,9	15,6	In allen drei Fällen Dunkelwerden des Bleches, keine Schlieren, geringer Niederschlag.
Pb errechnet	0,1	15,3	7,2	
Pb kolorimetr.	0,—	15,5	7,5	
Zeit				
Sofort	0,3	22	38,3	Bei diesen Versuchen zeigten Messungen, die in bewegten Zustand gemacht waren, auf Grund ihrer Umrechnung ihre Unbrauchbarkeit. Wurde d. Gasstrom verstärkt, dann bedingte die erhöhte Elektrolytbewegung einen verstärkten Ausschlag.
19 Std.	—	12,3	—	
22 „	0,3	—	—	
24 „	1,1	—	1,1	
42 „	0,3	—	—	
44 „	—	20,4	0,8	
66 „	0,2	—	—	
92,5 „	—	17,8	—	
139 „	—	—	0,2	

Tabelle 9.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, p_H 8,3, Konzentration $NaHCO_3$: 0,02 mol. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Korrosionsbild
O_2 mg/l	0,5	14,1	20,6	Bei 1) blieb das Blech blank, erst am Ende des Versuchs zeigte es schwache Trübung. Bei 2) und 3) sofort Dunkelwerden des Blechs, kein Niederschlag, keine Schlieren.
Pb errechnet	0,3	7,5	6,9	
Zeit				
sofort	0,4	35,7	40,8	
24,5 Std.	5,4	0,4	25,5	
49 „	0,3	0,3	0,3	
90 „	0,3	—	—	
137 „	0,2	0,2	0,1	

Tabelle 10.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, p_H 8,3, Konzentration $NaHCO_3$: 0,002 mol. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Korrosionsbild
O_2 mg i/l	0,5	8,8	20,6	Bei 1) blieb das Blech blank, keine Schlieren, kein Niederschlag. Bei 2) und 3) Dunkelwerden des Bleches, im übrigen wie bei 1).
Pb errechnet	0,3	11,4	33	
Pb kolorimetr.	0,1	11,7	—	
Zeit				
Sofort	0,5	28,5	48,5	
24 Std.	0,4	12,7	30,6	
43 „	0,5	10,2	25,5	
67 „	0,3	—	22,9	
91 „	—	7,6	—	
137 „	—	—	22,9	

Tabelle 11.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-$NaCO_3$-Puffer, Konzentration $NaHCO_3$: 0,2 mol. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Korrosionsbild
p_H	8,68	8,92	9,25	Bei 1) u. 2) blank. Blech, 3) dunkel u. keine Schlieren.
O_2 mg/l	10,6	10	12,7	
Pb errechnet	2	10,3	18,4	
Pb kolorimetr.	—	8,3 (gelöst + Niederschl.)	11,1 (gel. + N-schl.)	
Zeit				
Sofort	9,7	17,6	40,8	
24 Std.	4,2	16,9	38,2	
45 „	0,1	12,7	22,9	
93 „	—	1,6	5,8	

Tabelle 12.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-$NaCO_3$-Puffer, Konzentration $NaHCO_3$: 0,02 mol. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Korrosionsbild
p_H	8,58	8,68	9,16	Dunkelwerden des Bechs, geringer Niederschlag.
O_2 mg i/l	18	8,5	10,6	
Pb errechnet mg	7,8	7,0	12,4	
Pb kolorimetr mg	0,3 (gel. + N-schl.)	0,3 (gel. + N-schl.)	0,7 gel. + N-schl.)	
Zeit				
Sofort	48,4	17,8	45,9	
17,5 Std.	—	20,4	—	
24 „	1,5	—	45,4	
46 „	2,4	—	1,2	
90,5 „	—	1,6	—	Sauerstoff ausgegangen.

Tabelle 13.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-$NaCO_2$-Puffer,
Konzentration $NaHCO_3$: 0,002 mol.
Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Korrosionsbild
p_H	8,56	9,16	8,78	Dunkelwerden des Blechs, kein Niederschlag bei 1), 3). Bei 2) geringer Niederschlag, keine Schlieren.
O_2 mg i/l	12,6	10,6	10,6	
Pb errechnet mg	5,3	6,9	5,4	
Pb kolorimetr. mg	0 (gel.)	0,3 (gel. + N-schl.)	—	
Zeit				
Sofort	22,9	33,3	26,5	
28 Std.	26,5	33,1	—	
24,5 „	0,8	0,8 O_2 ausgegangen	0,1	
90,5 „	0,3 O_2 ausgegangen	0,4	0,1	

Tabelle 14.

Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeit in Wässern (stehend) bei gleichem Sauerstoffgehalt, aber verschiedener $NaHCO_3$-Konzentration. Sauerstoff : 7,1 mg/l. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch	Bemerkungen:
Konz. $NaHCO_3$	0,1 mol.	0,01 mol.	Es zeigt sich, daß trotz verschiedener Salzkonzentration bei gleichem Sauerstoffgehalt die Korrosionsgeschwindigkeit die gleiche ist.
Pb errechnet mg	3,6	3,8	
Zeit			
Sofort	20,4	23	
5,5 Std.	17,8	17,8	
23 „	17,8	17,8	

Tabelle 15.

Vergleich der Korrosionsgeschwindigkeit in stehenden Wässern bei gleichem Sauerstoffgehalt, aber verschiedener $NaHCO_3$-Konzentration und verschiedener Pt Oberfläche. Sauerstoff: 7,1 mg/l. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch		2. Versuch	
Konz. Na_2CO_3	0,2 mol.		0,02 mol.	
Pt Oberfläche	2,9 cm²		1,4 cm²	
Pb errechnet mg	3,7/2,9 cm²		2,3/1,4 cm²	
Zeit	Ablesung 2,9 cm²	Umrechnung 1 cm²	Ablesung 1,4 cm²	Umrechnung 1 cm²
Sofort	40,8	14	25,5	18
5 Std.	35,7	12,3	20,4	14,5
24 „	35,7	12,3	20,4	14,5

Tabelle 15) zeigt, daß zwar verschiedene Pt-Oberflächen verschiedene Stromstärken zeitigen, aber ihre Umrechnung auf 1 cm² Oberfläche dieselben Endwerte und denselben Korrosionsverlauf ergeben.

Tabelle 16.

Beobachtung der Korrosionsgeschwindigkeit in Wässern (bewegt) mit hohem Sauerstoffgehalt, p_H 8,3, Konzentration $NaHCO_3$: 0,2 mol., Angaben Amp./cm² . 10^{-6}. Sauerstoff: 40 mg i/l.

Parallelversuche:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zeit										
Sofort	nicht meßbar									
2 Minuten	—	52	—	—	—	—	—	—	61,2	6
10 „	7,6	—	13	16,7	24,6	25,8	32,7	10,2	—	—
19 Sunden	—	—	—	—	30,6	5,1	—	—	—	—
22,5 „	—	—	15,3	22,9	22,9	5,1	—	—	—	—
25,5 „	—	—	—	—	—	—	14,5	25	—	—
27 „	5,1	—	—	—	—	—	—	—	10,2	0,5
46 „	—	—	2	2	—	—	—	—	—	—

Tabelle 17.

Beobachtung der Korrosionsgeschwindigkeit in stehenden sauren Wässern, $NaHCO_3$-CO_2-Puffern, p_H 6,8, Sauerstoff 7—8 mg, Zimmertemperatur, Konzentration $NaHCO_3$: 0,0002 mol. Freie CO_2 : 3,5 mg i/l, offene Flasche, bzw. geschlossene Flasche. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch	Korrosionsbild
Art d. Versuchs	offen	geschlossen	Durchgängig sofort Schlierenbildung, nach kurzer Zeit (10 Min.) schon starker Belag auf Blech, der sich leicht abschütteln läßt. Nach Abschütteln des Belages bildet sich rasch und leicht ein neuer. Das luftgetrocknete Bleiblech ist mit einem weißen Belag behaftet, der beim Aetzen mit HCl CO_2-Entwicklung erkennen läßt. Der mikroskopische Befund ergibt runde mit rotbrauner Masse bedeckte starke und tiefe Anfressungen.
Pb gelöst mg	0	9×24 Std. 0,2 68,5 Std.	
Pb-N-schlag mg	17,1	136 Std. 23 136 „	
Oberfläche cm²	99%	99%	
Zeit			
Sofort	30,7	30,3	
20 Stunden	25,3	24,6	
42 „	21,7	—	
48 „	—	19,5	
73 „	19,6	17,3	
Messungen nach Abschütteln des Belages:			
Sofort	33,7	30,3	
97 Stunden	—	13,9	
51 „	24,1	—	

Tabelle 18.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-CO_2-Puffer, freie CO_2 3,5 mg/l, geb. CO_2 7,4 mg/l. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}, p_H 6,8.

Nr.	1. Vers.	2. Vers.	3. Vers.	4. Vers.	Korrosionsbild
O_2 mg/l	0,4	6,3	10,6	17,2	Außer bei 1), wo nur ein Trübwerden des Bleches erkannt wurde, sind in allen anderen Fällen sofort starke Schlierenbildungen und Niederschläge erkennbar, die leicht abschüttelbar sind und sich leicht regenerieren.
Pb errechnet mg	0,3	4,7	10,4	5	
Pb kolorim. mg	0,1	4,4	10,2	—	
Zeit					
Sofort	0,4	10,7	16,1	29,1	
24 Stunden	0,4	5,4	9,2	10,5	
44 „	—	—	—	8,7	
68 „	0,3	4,9	10,3	—	
94 „	—	—	8,6	—	
4×24 „	—	4,9	—	—	

Tabelle 19.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-CO_2-Puffer, Sauerstoff : 2,3 mg/l, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	Versuch 1	2	3	4	5	6	Korrosionsbild
p_H	7,69	7,22	6,67	6,37	6,03	5,37	In allen Fällen Spuren von Niederschlag.
Freie CO_2 mg/l	140,8	140,8	140,8	140,8	140,8	140,8	
Geb. CO_2 „	1500	600	200	100	45	10	
Pb errechn. „	6,8	1,2	0,8	0,8	0,8	2,4	
Pb kolor. „	1,4 (gel. + N-schl.)	0,9	—	0,9	0,9	1,3	
Zeit							
Sofort	20,4	2,3	2,1	2,6	2,7	10	
28 Stunden	13,5	2,3	1,7	2,2	0,5	4,8	
48 „	12,2	1,6	1,4	0,7	0,2	0,2	

Tabelle 20.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-CO_2-Puffer, Sauerstoff 4 mg/l.
Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	Versuch 1	2	3	4	5	Korrosionsbild
p_H	6,72	6,36	5,75	5,46	4,75	Spuren von Niederschlag in allen Fällen.
Freie CO_2 mg/l	549	594	594	549	549	
Geb. CO_2 „	900	400	100	45	10	
Pb errechn. „	—	—	—	2,2	2,4	
Zeit						
Sofort	16,7	22,9	15,3	17,8	17,8	
24 Stunden	—	—	—	4	7	

Tabelle 21.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-CO_2-Puffer, Sauerstoff 19,4 mg/l.
Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Versuch	2. Versuch		Korrosionsbild
p_H	6,6	6,25		Sofort Schlieren und leicht abschüttelbarer Belag auf Blech.
Freie CO_2 mg/l	300	424,8		
Geb. CO_2 „	900	400		
Pb errechnet mg	8,4	7,8		
Pb kolorimetr. „	7,4	4,1	(ohne N-schl.)	
Zeit				
Sofort	63,7	66,3		
24 Stunden	33,1	12,7		

Tabelle 22.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-CO_2-Puffer, Sauerstoff 15,2 mg/l. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	Versuch 1	2	3	4	5	Korrosionsbild
p_H	6,58	6,2	5,63	5,35	4,65	In allen Fälen geringe Trübung der Lösung, d Korrosion produkt b findet sich hauptsächlich auf d Metall.
Freie CO_2 mg/l	424,2	424,8	424,8	424,8	424	
Geb. CO_2 „	900	400	100		10	
Pb errechn. „	4	7,2	6,6	6,4	5,6	
Pb kolorimetr.	2,9 (auf Blech)	2,9 (auf Blech)	2,6 (auf Blech)	3,9 (auf Blech)	4,1 (ohne gelöst)	
Zeit						
Sofort	20,4	35,7	33,1	38,2	28	
5 Std.	—	—	25,8	—	—	

Tabelle 23.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, bewegtes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-CO_2-Puffer, Sauerstoff 9,9 mg/l. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	1. Vers.	2. Vers.	3. Vers.	Korrosionsbild
p_H	5,6	5,35	4,6	Außer bei 1) in allen Fällen sofort Schlierenbildung.
Freie CO_2 mg/l	424,8	424,8	424,8	
Geb. CO_2 „	100	45	10	
Pb errechn. „	3,6	0,4	3	
Pb kolorimetriert	3,9	0,3 (gel. N-schl.)	+2,6 (ohne N-schl.)	
Zeit				
Sofort	25,5	33,1	20,4	
3 Std.	15,3	1,8	10,2	
5 „	12,7	—	8,4	

Tabelle 24.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehendes Wasser, Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-CO_2-Puffer, Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	Versuche 1	2	3	4	5	6	Korrosionsbild
p_H	6,29	6,25	6,14	6,09	5,12	4,97	In allen Fällen sofort Schlierenbildung.
Freie CO_2 mg/l	268	210	47	95	300	420	
Geb. CO_2 „	152,6	110,8	19,8	34,9	11,8	11,8	
O_2 „	7,6	7	7,9	8,8	6,2	5,6	
Pb errechnet mg	2,5	2,7	2,2	1,7	3,3	3,0	
Pb kolorimetr. „	2,3	2,4 (gelöst + N-schl.)	2,3	1,7	3,2 (ohne gelöst)	2,7 (gelöst + N-schl.)	
Zeit							
Sofort	15,3	15,3	10,2	10,2	15,3	15,7	
18 Std.	5,1	7,6	5,1	5,1	10,2	10,2	
30 „	5,1	2,5	5,1	2,5	7,6	7,6	
42 „	2,5	5,1	2,0	2	5,1	5,1	

$Ca(HCO_3)_2$-CO_2-Puffer.

Tabelle 25.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehende aggressive Wässer, Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur.
Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

	Versuch								
Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
p_H	7,0	6,72	6,7	6,66	6,55	6,55	6,36	6,36	6,21
Freie CO_2 mg/l	118,5	19	252	48,4	19	92,4	106	106	81
Geb. CO_2 „	55,3	29,7	168	66,2	27	132	72,6	72,6	39,3
Zugeh. CO_2 „	6,5	1	109	5,3	1	63	7,6	7,6	1,7
Pb errechn. mg	1,8	3,3	6,0	1,6	4,7	1,7	4,4	4,4	3,6
Zeit									
Sofort	17,8	15,3	28	17,8	22,9	20,4	17,8	17,8	17,8
24 Std.	—	7,6	7,6	2,5	10,2	2,5	7,6	10,2	2,5
45 „	—	2	2,5	—	5,1	—	2	2,5	2,0

Korrosionsbild
Bei 1) u. 9) Schlierenbildung, im übrigen leichte Niederschläge; die lufttrockenen Bleche zeigen Beläge (weiß) die beim Aetzen mit HCl CO_2 entwickeln.

Fortsetzung von Tabelle 25.

Nr.	Versuch 10	11	12	13	14	15	16	Korrosionsbild
p_H	6,16	6,02	5,65	5,25	5,15	3,59	6,8	Bei 10), 14), 16) sofort Schlierenbildung, im übrigen Beschläge auf Blech, Niederschläge in Beläge bei Lösung. Die stehen aus Pb-Karbonaten. Nur in Versuch 16) konnten Ca-Salze auf dem Meta festgestellt werden.
Freie CO_2 mg/l	221	45	153	327	419	850	7	
Geb. CO_2 „	96,5	14	27,2	17,8	17,8	—	65,7	
Zugeh. CO_2 „	22	0,2	1	0,4	0,4	—	6,5	
Pb errechn. mg	4,4	2,2	8	4,2	4	5,6	0,6	
Zeit								
Sofort	20,4	17,8	20,4	17,8	15,3	10,3	5,1	
20 Std.	5,1	5,1	10,2	7,6	7,6	7,6	0,5	
50 „	2,4	3,7	10,2	2,5	7,4	5,1	—	
5 Tage	—	—	2	0	—	2	—	

Tabelle 26.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehende Gleichgewichtswässer. Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur. Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	Versuch 1	2	3	4	5	6	Korrosionsbild
p_H	7,6	7,22	6,79	6,67	6,49	—	In keinem Falle Schlierenbildung, kein suspendierter Niederschlag, jedesmal konnten auf dem Meta Ca-Salze identifiziert werden.
Freie CO_2 mg/l	132,5	19,5	75	112,5	1	6,5	
Geb. CO_2 „	170	92,1	139	160	27,6	65,7	
Pb errechn. mg	2,7	2	2,7	0,6	1,4	3,4	
Zeit							
Sofort	15,3	17,6	20,4	17,8	18,5	20,4	
24 Std.	12,7	2,5	5,1	2,5	2,5	9,8	
44 „	7,6	—	5,1	0,3	0,7	—	
8 Tage	5,1	—	2,5	0,3	—	—	

Tabelle 27.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehende übersättigte Wässer, Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur.
Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	Versuch 1	2	3	4	Korrosionsbild
p_H	6,54	7,15	6,74	6,54	In keinem Falle Schlieren, Niederschläge, nur auf Blech und auf diesem Ca-Salze einwandfrei nachweisbar.
Freie CO_2 mg/l	131,6	48	101	185	
Geb. CO_2 „	184,8	198	165	264	
Pb errechn. mg	2	2	1,4	2	
Zeit					
Sofort	17,8	17,2	20,4	17,8	
20 Std.	7,6	3,4	2,5	10,2	
43 „	5,1	1,3	—	10,2	
97 „	—	—	1	—	
7 Tage	—	1,3	1	—	

Tabelle 28.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehendes Wasser, Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur, p_H : 8,3. $NaHCO_3$-Lösung. Zusatz von Natriumchloridlösung Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	Versuch 1	2	3	4
Konzentr. $NaHCO_3$ mol.	0,2	0,02	0,002	0,02
ccm/0,1 mol. NaCl/250 ccm	1	1	1	10
Pb errechnet mg	16,8	3,5	20,4	3,3
Pb kolorimetriert mg	—	3,9	19	3,1
Zeit				
Sofort	22,9	28	20,4	25,5
1 Std.	20,8	22,9	—	17,8
19 „	—	7,6	—	10,2
26 „	12,5	—	—	—
122 „	5,1	—	15,3	—
165 „	—	—	10,2	—

Tabelle 29.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehendes Wasser, Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur, p_H : 8,3, $NaHCO_3$-Lösung, Zusatz von Natriumnitratlösung, Amp./cm² . 10^{-6}.

Nr.	Versuch			
	1	2	3	4
Konzentr. $NaHCO_3$ mol.	0,2	0,02	0,002	0,02
ccm/0,1 mol. $NaNO_3$/250 ccm	1	1	1	10
Pb errechnet mg	15,6	3,6	18	3,3
Pb kolorimetriert mg	15,3	3,7	15,8	—
Zeit				
Sofort	15,3	30,6	22,9	25,5
1,5 Std.	—	25	—	22,9
20 „	17,8	4,4	—	20,4
95 „	7,6	—	12,7	—

Tabelle 30.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehendes Wasser, Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur, p_H : 8,3, $NaHCO_3$-Lösung, Zusatz von Natriumsulfatlösung, Amp./cm² . 10^{-6}.

	Versuch			
	1	2	3	4
Konzentr. $NaHCO_3$ mol.	0,2	0,02	0,002	0,02
ccm/0,1 mol. Na_2SO_4/250 ccm	1	1	1	10
Pb errechnet mg	17,6	3,2	19,2	2,8
Pb kolorimetriert mg	—	3,8	20,1	—
Zeit				
Sofort	17,8	33,1	17,8	22,9
1,5 Std.	—	20,4	—	17,8
19 „	—	10,2	—	7,6
95 „	5,1	—	15,3	—

Tabelle 31.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehendes Wasser, Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur, $NaHCO_3$-Na_2CO_3-Puffer, Zusatz von Na_2SO_4, $NaNO_3$, NaCl-Lösung. Amp./cm² . 10^{-6}.

	Versuch					
Nr.	1	2	3	4	5	6
p_H	8,78	8,78	8,78	9,25	9,25	9,25
Konzentr. Pufferlsg. mol.	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
ccm/0,1 mol. NaCl/ 250 ccm	1	—	—	1	—	—
ccm/0,1 mol. $NaNO_3$/ 250 ccm	—	1	—	—	1	—
ccm/0,1 mol. Na_2SO_4/ 250 ccm	—	—	1	—	—	1
Pb errechnet mg	13	18	16,6	12,9	13,7	13,7
Pb kolorimetr. mg	10,4	12,4	12,3	10,8	13,9	11,2
Zeit						
Sofort	15,3	17,8	17,8	20,4	17,8	20,4
50 Std.	15,3	15,3	15,3	15,3	17,8	15,3
124 „	7,6	12,7	10,2	15,3	17,8	17,8

Tabelle 32.

Beobachtung des Korrosionsverlaufs in der Zeit, stehendes Wasser, Sauerstoffsättigung bei Zimmertemperatur, p_H : 8,3, Natriumbikarbonatlösung : 0,2 mol. Amp./cm² . 10^{-6}. Zusatz von Cl' + NO_3' bzw. Cl' + SO_4" bzw. NO_3' + SO_4", bzw. Cl' + NO_3' + SO_4"-Ionen in Versuchswasser.

	Versuch			
Nr.	1	2	3	4
ccm/0,1 NaCl + ccm 0,1 $NaNO_3$	1+1	—	—	—
ccm/0,1 NaCl/250 ccm/	—	1	—	6
ccm $NaNO_3$ 0,1/250 ccm	—	—	1	1
ccm/Na_2SO_4 0,1/250 ccm	—	1	1	1
Pb errechnet mg	15,6	12	14,4	14,4
Pb kolorimetriert mg	15,6	—	—	—
Zeit				
Sofort	17,8	17,8	17,8	20,4
73 Std.	—	5,1	10,2	7,6
145 „	12,7	7,6	7,6	7,6

Tabelle 33.

Wechselversuch mit Versuch Tabelle 24/3, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

1. Wechsel.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
Sofort	12,7	Schlieren	3,6
3 Std.	7,6		
24 „	2,5		
74 „	2		
2. Wechsel.			
Sofort	2,5	Keine Schlieren	0,3
20 Std.	2		

Tabelle 34.

Wechsel mit Versuch Tabelle 24/4, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

1. Wechsel.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
Sofort	12,7	Schlieren	5,7
24 Std.	10,2		
75 „	5,1		
2. Wechsel.			
Sofort	10,2	Keine Schlieren	0,5
3 Std.	5,1		
20 „	2,8		

Tabelle 35.

Wechsel mit Versuch Tabelle 24/2, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

1. Wechsel.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
Sofort	5,1	Keine Schlieren	3
4 Std.	5,1		
75 „	5		
2. Wechsel.			
Sofort	7,6	Keine Schlieren	9,6
3 Std.	5,1		
25 „	5,1		
8 Tage	5,1		
3. Wechsel. Zusatz von 20 ccm 0,1 mol. Na_2SO_4.			
Sofort	10,2		1,2
24 Std.	1,2		
4. Wechsel. Mit vorbehandeltem Blech ohne vorherigen Zusatz.			
Sofort	2,5		0,3
4 Std.	1,7		
20 „	1,6		

Tabelle 36.

Wechsel mit Versuch Tabelle 24/6, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
1. Wechsel.			
Sofort	12,7	Schlieren	3,6
4 Std.	5,1		
24 „	5,1		
74 „	5,1		
2. Wechsel.			
Sofort	5,1	Keine Schlieren	0,5
20 Std.	0,4		

Tabelle 37.

Wechsel mit Versuch Tabelle 24/5, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
1. Wechsel.			
Sofort	12,7	Schlieren	3,6
4 Std.	5,1		
75 „	2		
2. Wechsel.			
Sofort	5,5	Keine Schlieren	0,7
24 Std.	2,1		

Tabelle 38.

Wechsel mit Versuch Tabelle 24/1, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
1. Wechsel.			
Sofort	13,7	Schlieren	9,6
4 Std.	6,8		
75 „	3,4		
2. Wechsel.			
Sofort	6,8	Keine Schlieren	3
24 Std.	3,4		
5 Tage	0,4		
3. Wechsel.	Zusatz von 20 ccm 0,1 mol. Na_2SO_4.		
Sofort	0,3	Keine Schlieren	0,2
24 Std.	0,2		
4. Wechsel.			
Sofort	0,2	Keine Schlieren	0,2
24 Std.	0,2		

Tabelle 39.
Wechsel mit Versuch 25/11, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
1. Wechsel.			
Sofort	10,2	Schlieren	2,4
24 Std.	5,1		
2 Tage	2,6		
2. Wechsel.	Zusatz von 20 ccm 0,1 mol. Na_2SO_4.		
Sofort	0,5	Keine Schlieren	0,1
24 Std.	0,3		
3. Wechsel.			
Sofort	0,5	— — —	0,03
24 Std.	0,2		

Tabelle 40.
Wechsel mit Versuch 25/8, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
1. Wechsel.			
Sofort	12,7	Schlieren	2,4
24 Std.	2,3		
2 Tage	2		
2. Wechsel.	Zusatz von 20 ccm 0,1 mol Na_2SO_4.		
Sofort	7,5	Keine Schlieren	1,6
2 Tage	0,2		
3. Wechsel.			
Sofort	0,5	— — —	0,03
2 Tage	0,2		

Tabelle 41.
Wechsel mit Versuch 25/10, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
1. Wechsel.			
Sofort	17,8	Schlieren	7
24 Std.	2		
5 Tage	1,2		
2. Wechsel.	Zusatz von 20 ccm 0,1 mol. Na_2SO_4		
Sofort	5,1	Keine Schlieren	0,6
24 Std.	0,5		
3. Wechsel.			
Sofort	3,5	— — —	0,2
24 Std.	0,5		

Tabelle 42.

Wechsel mit Versuch 25/14, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Beobachtung	Pb errechn. mg
1. Wechsel.			
Sofort	10,2	Schlieren	2,4
24 Std.	1,2		
5 Tage	1		
2. Wechsel.	Zusatz von 20 ccm 0,1 mol. Na_2SO_4.		
Sofort	5,1	— — —	0,6
24 Std.	0,1		
3. Wechsel.			
Sofort	2,5		0,2
24 Std.	0,5		

Tabelle 43.

Wechsel mit Versuch 27/3, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Pb errechnet mg
1. Wechsel.		
Sofort	7,6	8,4
75 Std.	5,1	
10 Tage	0,5	
2. Wechsel.	Zusatz von 20 ccm 0,1 mol. Na_2SO_4.	
Sofort	2	0,4
24 Std.	1	
3. Wechsel.		
Sofort	0,2	0,01
24 Std.	0,1	

Tabelle 44.

Wechsel mit Versuch 26/2, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Pb errechnet mg
1. Wechsel.		
Sofort	7,6	4
2 Tage	2,5	
2. Wechsel.		
Sofort	5,1	0,4
3 Std.	2,3	
3. Wechsel.		
Sofort	5,1	0,3
24 Std.	1,5	

Tabelle 45.

Wechsel mit Versuch 27/2, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

	Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Pb errechnet mg
1. Wechsel.			
	Sofort	17,2	4,9
	24 Std.	3,4	
	48 „	1,3	
	7 Tage	1,3	
2. Wechsel.			
	Sofort	15	0,8
	24 Std.	1,3	
3. Wechsel.	Zusatz von 20 ccm 0,1 mol. Na_2SO_4.		
	Sofort	1	0,3
	24 Std.	0,3	
	5 Tage	0,1	
4. Wechsel.			
	Sofort	0,4	0,02
	24 Std.	0,1	

Tabelle 46.

Wasser im Wechsel mit freier CO_2 18,5 mg/l, geb. CO_2 55,3 mg/l. (aggressiv).

	Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Pb errechnet mg
1. Wechsel.			
	Sofort	17,8	1,2
	24 Std.	5,6	
2. Wechsel.	Zusatz von 2 ccm gesättigter $CaSO_4$-Lösung.		
	Sofort	12,7	1,8
	24 Std.	7,8	
	45 „	7,4	

Tabelle 47.

Wechsel mit Versuch 25/7, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}, Prüfstück mit 0,1 mol. Na_2SO_4-Lösung vorbehandelt.

1. Wechsel.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}
Sofort	7,6
3 Tage	1
4 „	0,5

2. Wechsel. In Wasser mit 1,6 g freier CO_2, keiner geb. OC_2.

Sofort	2
3 Tage	0,1

3. Wechsel. In Wasser mit 48 mg freier CO_2 und 198 mg geb. CO_2.

Sofort	2,2
4 Tage	0,1

4. Wechsel. In Wasser mit 1,6 g freier CO_2, keiner geb. CO_2.

Sofort	2
3 Tage	0,1

Tabelle 48.

Wechsel mit Versuch 26/2, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}, Prüfstück mit 0,1 mol. Na_2SO_4 und gesättigter $CaSO_4$-Lösung vorbehandelt.

1. Wechsel.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}
Sofort	10,4
24 Std.	2,5
4 Tage	2,4

2. Wechsel. In Wsser mit 21 mg/l freier CO_2 und 92,1 mg/l geb. CO_2.

Sofort	13,7
24 Std.	1,6

3. Wechsel. In Wasser mit 3,5 mg/l freier CO_2 und 39,6 mg/l geb. CO_2.

Sofort	3,4
24 Std.	2,1

4. Wechsel. In Wasser mit 48 mg/l freier CO_2 und 198 mg/l geb. CO_2.

Sofort	3,4
24 Std.	2,0

geb. CO_2.

Tabelle 49.

Wechsel mit Versuch 26/2, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

1. Wechsel.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}
Sofort	10
2 Std.	10,2
+ 5 ccm ges. $CaSO_4$-Lösung 2 „	8,2
12 „	2,5

2. Wechsel. In Wasser mit 21 mg/l freier CO_2 und 92,1 mg/l geb. CO_2.

Sofort	0
24 Std.	0,1

3. Wechsel. In Wasser mit 3,5 mg freier CO_2 und 39,6 mg/l geb. CO_2.

Sofort	2,5
24 Std.	0,5

4. Wechsel. In Wasser mit 48 mg/l freier CO_2 und 193 mg/l geb. CO_2.

Sofort	1,5
24 Std.	0,2

Tabelle 50.

Wechsel mit Versuch 26/2, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

1. Wechsel.

Prüfstück mit 0,1 mol. Na_2SO_4-Lösung vorbehandelt.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}
Sofort	12,7
24 Std.	2,5
4 Tage	0,5

2. Wechsel. In Wasser mit 21 mg/l freier CO_2 und 92,1 mg/l geb. CO_2.

Sofort	0
24 Std.	0,1

3. Wechsel. In Wasser mit 3,5 mg/l freier CO_2 und 39,6 mg/l geb. CO_2.

Sofort	2,5
24 Std.	0,8

4. Wechsel. In Wasser mit 48 mg/l freier CO_2, 198 mg/l geb. CO_2.

Sofort	5,1
24 Std.	1,6

Tabelle 51.

Wechsel mit Versuch 26/4, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

1. Wechsel.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}
Sofort	8,9
20 Std.	2,5
2 Tage	0,3

2. Wechsel. Vor Einhängen in Wechsel 2 mit 0,1/mol. Na_2SO_4-Lösung vorbehandelt.

Sofort	12,7
24 Std.	7,6
48 „	7,6
5 Tage	0,5

Tabelle 52.

Wechsel mit Versuch 26/5, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

1. Wechsel.

Zusatz von ca. 150 mg CaO.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	
Sofort	5,1	
4 Tage	2,5	
5 „	0,2	(starker Kalkbelag auf Blech)

Tabelle 53.

Wechsel mit Versuch 26/3, Angaben Amp./cm² . 10^{-6}.

1. Wechsel.

Prüfstück mit verd. H_2SO_4 vorbehandelt.

Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}
Sofort	0,7
24 Std.	0,2
5 Tage	0,1

Tabelle 54.

Oberflächenmessungen.

Vergleichsversuch mit unbenutztem Pb-Blech in dest. Wasser	Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Wirksame Oberfläche % /cm²
	Sofort	7,6	100
Nachfolgende Daten beziehen sich auf Messungen nach Beendigung des Korrosionsversuchs.			
Nr. des Versuchs s. Tabelle			
7/1	24 Std.	—	75
8/1	66 „	—	Zunahme
10/1	93 „	—	75
11/1	45 „	—	Zunahme
11/3	93 „	—	„
12/1	47 „	—	„
12/2	91 „	—	„
12/3	46 „	—	„
13/1	91 „	—	„
13/2	91 „	—	„
13/3	46 „	—	„
14/1	24 „	—	25
14/2	24 „	—	17
15/1	24 „	—	17
15/2	24 „	—	15
17/1	9/24	—	19
18/2	90 Std.	—	76
18/3	94 „	—	111
18/4	44 „	—	96
19/3	48 „	—	82
19/4	48 „	—	82
19/5	48 „	—	92
19/6	48 „	—	82
22/1	24 „	—	111
22/2	24 „	—	67
22/3	24 „	—	50
24/6	44 „	—	26
24/4	44 „	—	16
24/5	44 „	—	26
24/3	44 „	—	16
24/2	44 „	—	26

Vergleichsversuch mit unbenutztem Pb-Blech in dest. Wasser	Zeit	Amp./cm² . 10^{-6}	Wirksame Oberfläche $^0/_0$/cm²
24/1	44 „	—	26
25/2	355 „	—	3
25/3	5×24 „	—	15
25/7	13×24 „	—	15
25/8	14×24 „	—	15
25/9	50 „	—	8
25/10	49 „	—	15
25/11	24 „	—	25
25/13	5×24 „	—	15
25/14	46 „	—	15
25/15	5×24 „	—	25
27/3	50 „	—	6

Nr. des Versuchs s. Tabelle	Zeit	Wirksame Oberfläche $^0/_0$/cm²
28/1	122 Std.	15
28/3	20 „	25
29/1	144 „	7
29/2	20 „	37
29/4	24 „	28
28/3	165 „	33
28/4	24 „	35
29/3	141 „	25
30/1	124 „	25
30/2	24 „	48
30/3	145 „	25
30/4	24 „	50
31/1	124 „	25
31/2	147 „	34
31/3	148 „	30
31/4	97 „	30
31/5	97 „	33
31/6	97 „	33
32/1	145 „	30
32/2	145 „	30
32/3	145 „	30
32/4	145 „	30

O^2 mg/l		p_H		freie CO_2 mg/l		Gebundene CO_2 mg/l
7	—	6,6	24 Std.	48,4	33	66,2
7	—	6,55	44 „	19	33	27
7	—	6,55	24 „	92,4	33	132
2,3	—	7,22	48 „	140,8	92	600
2,3	—	7,69	48 „	140,8	75	1500
0,5	—	6,8	94 „	—	starke Zunahme	—

	Zustand des Wassers					Konzentration der $NaHCO_3$ bzw. Pufferlösung
7	stehend	—	9×24 Std.	—	146	n/1000 NaOH
9,5	„	8,3	22 „	—	241	0,02 mol.
13	„	8,3	7×24 „	—	141	0,2 „
7	bewegt	8,3	93 „	—	Zunahme	0,2 „
15,6	„	8,3	140 „	—	„	0,2 „
0,5	„	8,3	91 „	—	100	0,02 „
8,8	„	8,3	92 „	—	100	0,02 „
8,8	„	8,3	92 „	—	92	0,002 „
8,3	„	6,8	7×24 „	—	155	—
10,6	„	6,8	94 „	—	139	—
12,6	„	6,8	96 „		129	—

Literatur-Verzeichnis.

(1) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1906, Band 23.
(2) Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, Verlag J. Springer, Berlin, 1931, 6. Aufl.
(3) Die Korrosion der Metalle.
(4) Die Ursachen und Bekämpfung der Korrosion.
(5) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Band 38, S. 243.
(6) Zeitschrift für Elektrochemie 1928, Band 34, S. 586—595.
Chemiker-Zeitung 1930, *54*, Nr. 11.
Sonderabdruck aus der Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie 1929, *79*, Januar-Heft, Technischer Teil.
(7) Inaugural-Dissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt a/Main, 1928.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a/Main, auf Anregung des Instituts-Direktors,

Herrn Professor Dr. J. Tillmans,

unternommen und durchgeführt. Ich erlaube mir, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Tillmans, meinem hochverehrten Lehrer, sowie Herrn Dr. P. Hirsch, für die jederzeit bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, meinen sehr ergebenen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 7. September 1902 bin ich als Sohn des verstorbenen Rechnungsrates Emil Mohrhardt und seiner Ehefrau Auguste geb. Petri zu Frankfurt am Main geboren. Ich bin hessischer Staatsangehöriger und evangelischer Konfession.

In einer Mittelschule genoß ich meine Vorschulbildung um dann in das humanistische Reformgymnasium (Staatl. Kaiser Wilhelm Gymnasium zu Ffm. überzugehen, woselbst ich 1922 meine Reifeprüfung bestand. Ich widmete mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Tübingen und Frankfurt am Main. In der Zeit von Juli 1927 bis Dezember 1928 bestand ich an hiesiger Universität meine Verbandsexamen. Vorstehende Dissertation wurde am hiesigen Universitätsinstitut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Tillmans angefertigt. Unterbrochen habe ich mein Studium des öfteren durch längere Tätigkeit in chemischen, pharmazeutischen, Eisenhütten und Zement-Betrieben und durch Volontieren in Apothekenbetrieben.

Erich Mohrhardt.